

SÉRIE A, N° 3472

N° D'ORDRE

4344

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANNETTE BERNAS NÉE PRÉVOT

1^{re} THÈSE. — « SUR L'APPLICATION DES RÉACTIONS DE POLYMÉRISATION A QUELQUES PROBLÈMES
DE CHIMIE DES RAYONNEMENTS ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 Juin 1956 devant la Commission d'examen.

M. BAUER..... *Président.*

Mlle CAUCHOIS }
M. CHAMPETIER } *Examineurs.*

SÉRIE A, N° 3472

N° D'ORDRE

4344

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANNETTE BERNAS NÉE PRÉVOT

1^{re} THÈSE. — « SUR L'APPLICATION DES RÉACTIONS DE POLYMÉRISATION A QUELQUES PROBLÈMES
DE CHIMIE DES RAYONNEMENTS ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 Juin 1956 devant la Commission d'examen.

M. BAUER..... *Président.*

Mlle CAUCHOIS }
M. CHAMPETIER } *Examineurs.*

Mr
JANVIER à
JUIN 1956

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Doyen M. J. PERES

- PROFESSEURS -

G. JULIA	T	Analyse supérieure & Algèbre supérieure.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Phys.
FOCH	T	Ec. phys. & Expériment.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale
DE BROGLIE	T	Théories physiques
JOB	T	Chimie générale
PRENANT	T	Anatomie & Histologie comparées
GARNIER	T	Géométrie supérieure
PERES	T	Mécanique des fluides & applications
LAUGIER	T	Physiologie générale
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.)
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée
G. DARMOIS	T	Calcul des prob. & Phys. Math.
J. BOURCART	T	Géographie physique & Géologie dynamique
PLANTEFOL	T	Botanique
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale
P. AUGER	T	Physique quant. & Relat.
MONNIER	T	Physiologie des fonct.
PIVETEAU	T	Géologie
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.)
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Mécanique générale
COULOMB	T	Physique du globe
M ^{le} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
P. DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique
EPHRUSSI	T	Génétique
WURMSER	T	Biol. Physico-chimique
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.)
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
LUCAS	T	Recherches physiques
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
M. MORAND	T	Physique
SOLEILLET	T	Physique
FORTIER	T	Méc. expérim. des fluides
DANJON	T	Astronomie
FROMAGEOT	T	Chimie biologique
LAPORTE	T	Phys. génér. et radioact.
JANET	T	Méc. anal. & Méc. céleste
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météor. & dyn. atmosphér.
GALLIEN	T	Embryologie



EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.)
M ^{le} CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du Globe
AUDUBERT	T	Electrochimie
L'HERITIER	T	Génétique
GRIVET	T	Radioélectricité
PONCIN	T	Mécanique des fluides
THIRY	T	Mécanique appliquée
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie org. structurale
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES		Théories physiques
M. PRUVOST	T	Géologie
AMIEL	T	Chimie (P.C.B.)
HOCART	T	Minéralogie
J.P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY		Biologie animale (P.C.B.)
CHOQUET	T	Calc. diff. & Intégral
FELDMANN		Biologie (P.C.B.)
GUINIER	T	Physique (P.C.B.)
JOST	T	Biologie (P.C.B.)
FORTET	T	Calcul des probabilités
SCHWARTZ	T	Méth. Mathém. de la Physique
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation
BRELOT	T	Calcul différentiel
NORMANT	T	Chimie (P.C.B.)
BENARD	T	Chimie (P.C.B.)
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques mathématiques
GELOSO		Chimie (S.P.C.N.)
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARECHAL	T	Optique théor. et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD		Botanique
DESTRIAU		Physique (M.P.C.)
M ^{le} LE BRETON		Physiologie générale
SALEM		Mathématiques générales
LELONG	T	Mathématiques générales
DEVILLERS		Anatomie & Histologie comparées
EHRESMANN		Topologie algébrique
FRANCON		Physique (M.P.C.)
GLANGEAUD		Géographie physique et Géologie dynamique
GODEMENT		Mathématiques (M.P.C.)
PISOT		Calcul des probabilités
E. ROCH		Géologie

PROFESSEURS (suite)

SCHATZMANN	Astrophysique
TERMIER	Paléontologie stratigraphique
ZAMANSKY	Mathématiques générales.

SECRETAIRE GENERAL	C. MONIER.
--------------------------	------------

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>C H A P I T R E I.</u>	
INTRODUCTION	1
CHIMIE DES RAYONNEMENTS.	
A. Radiolyse de l'eau et de solutions aqueuses diluées	2
B. Radiolyse de composés organiques	4
C. Méthode de détection des radicaux libres	5
REACTIONS DE POLYMERISATION.	
A. Amorçage des polymérisations radiochimiques	5
B. Schéma cinétique de polymérisation	6
C. Masse moléculaire moyenne. Réaction de transfert	10
D. Action de O ₂	11
<u>C H A P I T R E II.</u>	
CONDITIONS EXPERIMENTALES ET MODE OPERATOIRE.	
A. Purification des produits utilisés	12
B. Géométrie et remplissage des ampoules	12
C. Sources de rayonnements et dosimétrie	14
D. Mesure de la vitesse de polymérisation	22
E. Détermination de la masse moléculaire	22
<u>C H A P I T R E III.</u>	
DOSAGE DU RAYONNEMENT X PAR REACTIONS DE POLYMERISATION.	
A. Introduction	25
B. Utilisation des réactions de polymérisation :	
1. Sensibilité de différents monomères	28
2. Etude du dosimètre acrylonitrile	30
C. Critique de la méthode de polymérisation.	
Oxydation radiochimique du sulfate de fer	35

C H A P I T R E I V .POLYMERISATION RADIOCHIMIQUE DE L'ACRYLONITRILE EN MILIEU SOLVANT
OU PRECIPITANT.

A. Polymérisation de l'acrylonitrile pur	
1. Période d'induction	38
2. Variation de la vitesse globale et de la masse moléculaire moyenne avec l'intensité du rayonnement	38
Détermination de la constante de transfert	42
3. Postpolymérisation	46
B. Polymérisation de l'acrylonitrile en présence de diméthylfor- mamide	56
C. Discussion	59

C H A P I T R E V .APPLICATIONS DE LA POLYMERISATION DE L'ACRYLONITRILE A LA CHIMIE
DES RAYONNEMENTS.

A. Distribution spatiale des centres actifs primaires	63
B. Estimation du rendement en radicaux libres de l'acrylonitrile et de l'eau irradiés	67
1. Expression de la vitesse globale V_G	68
Variation de V_G avec la concentration en monomère	71
2. a) Estimation de G_R^{AN}	74
b) Estimation de G_R^{eau} : solutions aqueuses diluées	78
solutions aqueuses concentrées	78
c) Discussion	80
CONCLUSION	82

*

* *

SUR L'APPLICATION DES REACTIONS DE POLYMERISATION A

QUELQUES PROBLEMES DE CHIMIE DES RAYONNEMENTS

Les rayonnements ionisants dissipent leur énergie en produisant dans le milieu irradié des électrons et des ions, des molécules et des ions excités. La dissociation d'ions moléculaires et de molécules excités conduit alors à la formation de fragments non chargés, très réactifs, qui seraient responsables de la plupart des réactions radiochimiques et en particulier des polymérisations amorcées par rayons α , β , X et γ . C'est en 1938 que Hopwood et Philips (1) ont les premiers signalé la polymérisation de plusieurs monomères vinyliques sous l'action de neutrons et de rayons α , β et γ .

Ces radiopolymérisations peuvent donner lieu à deux types de recherches.

L'une consiste à analyser la cinétique de la réaction ou les propriétés des polymères formés caractéristiques de l'amorçage radiochimique. L'autre, qui relève de la Chimie des rayonnements se propose d'étudier le nombre et la nature des radicaux libres formés et éventuellement le mécanisme de leur formation et leur répartition spatiale. La polymérisation intervient alors comme un enregistreur de radicaux libres d'une grande sensibilité qui amplifie l'effet initial par un facteur de l'ordre de 10^4 - 10^6 , proportionnel à la longueur de la chaîne.

C'est à ce deuxième aspect que je me suis plus particulièrement intéressée; on verra cependant que les deux approches que nous venons de distinguer se rejoignent sur certains points.

L'étude des radiopolymérisations fait appel au mode de formation des produits radicalaires au sein du liquide irradié, ainsi qu'au mécanisme propre des polymérisations et à leur cinétique.

Les connaissances acquises dans ces deux domaines seront brièvement résumées dans le chapitre I. On décrira aussi les techniques et les dispositifs expérimentaux employés ainsi que les caractéristiques et la dosimétrie des sources de rayonnements X et γ auxquelles nous avons eu recours (Chapitre II).

Nous aborderons ensuite l'étude de la radio-polymérisation de quelques monomères vinyliques courants. Ces réactions radicalaires en chaîne sont très sensibles et nous nous sommes proposé de les mettre à profit pour la dosimétrie des rayons X et γ . (Chapitre III).

La plupart des monomères usuels sont insolubles dans l'eau, ce qui proscrit leur usage si l'on veut, par amorçage de leur polymérisation, obtenir des renseignements sur la radiolyse de l'eau.

(1) HOPWOOD, PHILIPS, Proc. Phys. Soc. 1938, 50, 438.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552424_0041

Nous avons donc analysé plus en détail le cas de l'acrylonitrile, soluble dans l'eau, qui présente par contre l'inconvénient que le polymère est insoluble dans le monomère et ses solutions aqueuses. Cette précipitation a pour effet que le schéma cinétique classique n'est plus applicable (Chapitre IV).

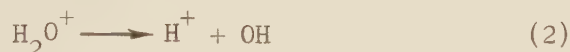
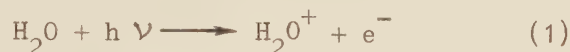
Grâce à la polymérisation de l'acrylonitrile pur ou en solution dans l'eau, il est cependant possible d'envisager les applications suivantes à la chimie des rayonnements: (Chapitre V)

- étude de la répartition spatiale des centres initiateurs de polymérisation
- estimation du nombre de radicaux libres formés dans l'acrylonitrile et dans l'eau pour 100 eV d'énergie absorbée.

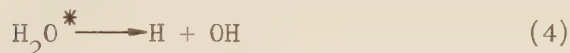
CHIMIE DES RAYONNEMENTS

A - Radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses diluées.

A la suite de Weiss (2) et Lea (3) on a schématisé la radiolyse de l'eau par les réactions primaires :

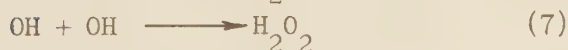
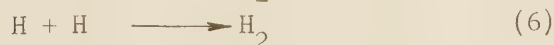


La dissociation directe des molécules d'eau excitées :



contribue aussi à la production de radicaux libres. Cependant, ces radicaux sont issus d'une même molécule et on a tendance à penser que leur recombinaison immédiate par effet cage (4) ne leur permet pas, en général, de participer à la réaction.

En absence d'intercepteur, les radicaux H et OH se recombinent



(2) WEISS, Nature 1944, 153, 748

(3) LEA Actions of radiations on living cells. Cambridge Univ. Press. 1946

(4) FRANCK, et RABINOWITCH, Trans. Far. Soc. 1934-30-120

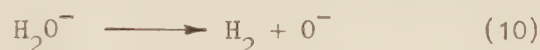
En présence d'oxygène, celui-ci est fixé par l'hydrogène atomique.



Si un soluté S est présent en faible concentration l'effet du rayonnement sur S est indirect : la majeure partie de l'énergie est absorbée par l'eau et y produit des radicaux H, OH, HO₂ qui, à leur tour, provoquent la transformation chimique de S.

La théorie de Weiss-Lea rend bien compte de la production de l'eau oxygénée et des différences qualitatives observées par Bonet-Maury et Lefort (5) pour les rayonnements à ionisation dense (rayons α) et pour les rayons X et γ . La théorie interprète bien aussi l'effet indirect du rayonnement et l'action oxydo-réductrice de l'eau irradiée.

Néanmoins, la prédominance des réactions d'oxydation dans les systèmes aqueux irradiés a conduit, Haissinsky et Magat (6) à proposer les réactions :

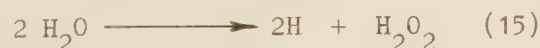
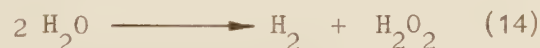


tandis que Laidler (7) considère comme plus probable la réaction :



Il faut souligner d'ailleurs que les réactions (3) (10) et (13) ne sont pas incompatibles mais peuvent décrire la réalité dans différents domaines d'énergie des électrons comme le laissent envisager des expériences conduites en phase gazeuse (8)

Dans la théorie initiale de Weiss on admettait que les produits primaires de la radiolyse de l'eau sont de nature ionique ou radicalaire. Cependant Allen (9) observant des rendements initiaux en H₂ et H₂O₂ indépendants de la nature et dans une large mesure de la concentration des solutés, a proposé d'adjoindre à (1), (2), (3), (4) les deux réactions moléculaires :



(5) BONET-MAURY, LEFORT, C.R. Acad. Sci. 1948, 226, 1363 et 1445, J. Chim. Phys. 1950, 47, 179

(6) HAISSINSKY, MAGAT, C.R. Acad. Sci. 1951, 233, 954

(7) LAIDLER, J. Chem. Phys. 1954, 22, 1740

(8) MANN, HUSTRULID, TATE, Phys. Rev. 1940, 58, 340

(9) ALLEN, Disc. Far. Soc. 1952, 12, 86

Les réactions (14) et (15) ont été très controversées. Il semble maintenant que la conception de rendement moléculaire ne présente pas le caractère de généralité qu'on lui avait attribué. Elle a cependant le mérite d'avoir attiré l'attention sur l'existence de régions à forte densité ionique, donc radicalaire, où les recombinaisons selon (5), (6), (7) seraient favorisées et où des produits moléculaires pourraient apparaître avant qu'un soluté, même efficace, ait pu s'interposer.

B - Radiolyse de composés organiques

Par rapport à l'abondance des travaux suscités par la radiolyse de l'eau, relativement peu d'études ont été consacrées aux milieux organiques.

Les fragments de dissociation possibles sont plus nombreux qu'en milieu aqueux et les premières études relatives aux systèmes organiques se sont surtout orientées vers la détermination des produits de décomposition et non l'analyse des radicaux et des mécanismes primaires.

Plus récemment, cependant, les rendements en radicaux libres sous l'action de rayons γ , ont été évalués de façon systématique et on a tenté de relier la fragilité au rayonnement à la structure du liquide irradié. (10) (11).

Pour déterminer la nature des radicaux libres formés, on a proposé de capter les radicaux par des halogènes radioactifs (12) par du diphénylpicrylhydrazyl (11) (13) (14) ou un monomère vinylique.

Si le composé RR' est à l'état dissous, les radicaux $S^{\bullet}$ oxydants ou réducteurs formés à partir du solvant peuvent, soit attaquer une double liaison, soit donner lieu à une réaction de transfert de valence libre :



En particulier si on irradie une solution aqueuse diluée de RR' , celui-ci réagit indifféremment avec H ou OH, contrairement à ce qui se produit pour un soluté minéral.

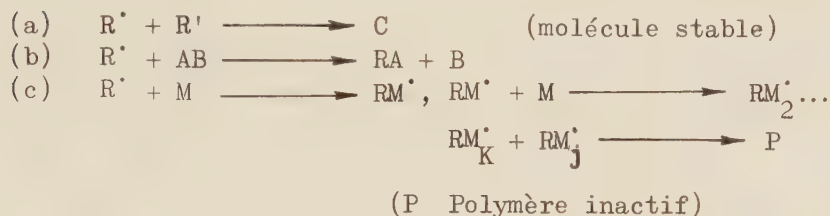
-
- (10) CHAPIRO J. Chim. Phys. 1950, 47, 447 C.R. Acad. Sci. 1951, 233, 792
 (11) PREVOT -BERNAS, CHAPIRO, COUSIN, LANDLER, MAGAT Disc. Far. Soc. 1952 12, 98
 (12) GEVANTMAN, WILLIAMS, J. Phys. Chem. 1952, 56, 569, J.A.C.S. 1950, 72, 857
 (13) COLEBY, Disc. Far. Soc. 1952, 12, 125
 (14) WRIGHT, Disc. Far. Soc. 1952, 12, 127

C. Méthodes de détection des radicaux libres

Les méthodes physiques - résonance paramagnétique mise à part - sont surtout applicables en phase gazeuse.

En phase condensée, la faible durée de vie des radicaux exige que l'on ait recours à des méthodes chimiques où les radicaux sont détectés par les molécules stables auxquelles ils donnent naissance.

Si $R^\bullet$ est un radical libre issu d'une radiolyse, R' un radical libre stable, c'est-à-dire qui ne se dimérise pas, AB une molécule, M une molécule de monomère, on peut susciter les réactions adiabatiques :



ou des transferts électroniques du type :



Les réactions (a) (b) (d) où la quantité de produit formé est limitée par la stoechiométrie, ne peuvent être utilisées que si une méthode de détection sensible (colorimétrie par exemple) est praticable. Par contre (c) qui est une réaction en chaîne, est extrêmement sensible et peut permettre de déterminer le nombre et éventuellement la nature des radicaux libres radiochimiques.

REACTIONS DE POLYMERISATION

A) Amorçage par radicaux libres

La polymérisation d'un monomère vinylique $CH_2 = CHR$ peut, en général être induite soit par des radicaux libres, soit par des catalyseurs du type Friedel-Crafts, qui donnent naissance à des intermédiaires ioniques.

Comme les rayonnements ionisants produisent à la fois des ions et des radicaux, on pouvait penser a priori que les uns et les autres étaient susceptibles d'amorcer la réaction. Cependant plusieurs faits expérimentaux concourent à montrer que les polymérisations radiochimiques sont en général amorcées exclusivement par des radicaux libres (Voir par exemple (15)).

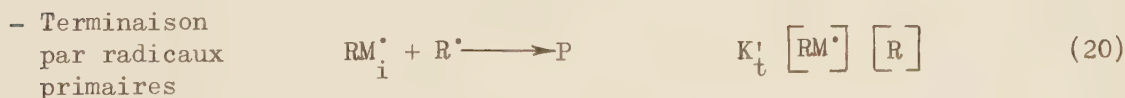
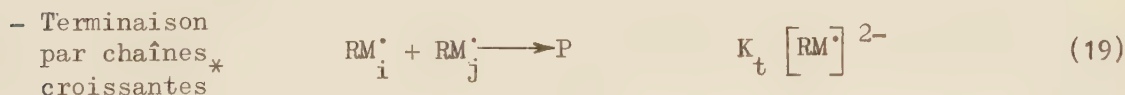
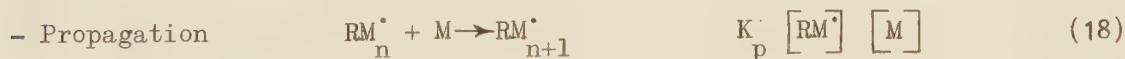
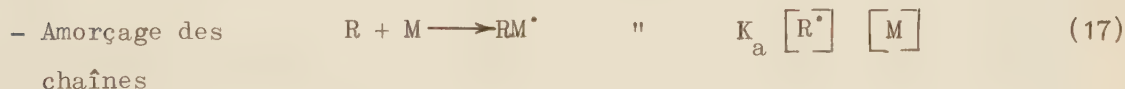
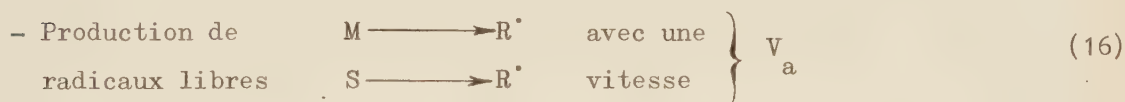
Cette conclusion concorde d'ailleurs avec l'observation qu'un très petit nombre seulement de systèmes ioniques sont capables d'initier une polymérisation. Une polymérisation ionique est en effet soumise à certaines restrictions : il faut que l'énergie de solvatation de l'ion soit faible ainsi que son affinité électronique, que l'énergie de liaison entre l'ion et le monomère soit élevée, etc....

Il en résulte, en tous cas, qu'une radio-polymérisation, réaction en chaîne, constitue un indicateur sensible du nombre et éventuellement de la nature des radicaux libres d'origine radiochimique.

B) Schéma cinétique de polymérisation.

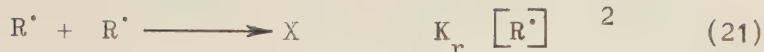
Quel que soit le mode de production des radicaux primaires (thermique, catalytique, photo ou radiochimique) on peut décomposer le processus de polymérisation en chaîne en 3 réactions élémentaires : l'amorçage, la propagation et la terminaison. La vitesse globale de la réaction, ainsi que les longueurs des molécules de polymère formées, seront déterminées par les vitesses relatives de ces réactions élémentaires. Les réactions inverses n'auront pas à être envisagées ici. En effet, quand on passe du monomère au polymère, on gagne de l'énergie (15 - 20 Kcal/mole) mais l'entropie du système diminue avec le nombre de configurations possibles. Quand la température croît, la constante de vitesse de la réaction de dépolymérisation augmente plus vite que K_p (constante de propagation) et peut arriver à n'être plus négligeable. Cependant, à 20 - 25° C, il est très rare qu'on observe une dépolymérisation sous l'action d'un radical.

Schématiquement, les séquences de la réaction globale peuvent s'écrire :



* Cette désactivation mutuelle peut s'effectuer soit par combinaison soit par dismutation : $CH_2 - \dot{C}HR + CH_2 - \dot{C}HR \longrightarrow CH_2 - CH_2 R + CH = CHR$. On obtient dans ce cas deux molécules de polymère dont une non saturée. Ces deux modes de terminaison sont indiscernables par l'étude cinétique de la réaction.

- Recombinaison
de radicaux
primaires



où M désigne une molécule de monomère

S désigne une molécule de solvant

P désigne une molécule de polymère

R' désigne un radical formé soit à partir du monomère
soit à partir du solvant

RM' désigne une chaîne croissante

K_a , K_p , K_t , K'_t , K_r les constantes de vitesse respectives des réactions d'amorçage, de propagation, de terminaison et de recombinaison des radicaux primaires.

Les réactions (19) (20) (21) qui ne font intervenir que des radicaux libres ont des chaleurs d'activation très faibles, tandis que l'énergie d'activation de la propagation est de l'ordre de 5-8 Kcal/mole.

Les constantes de vitesses K_r , K_t , K'_t ont donc à la température ordinaire des valeurs élevées : de l'ordre de $10^6 - 10^9$ ($K_r > K'_t > K_t$) tandis que K_a et K_p sont de l'ordre de 10 à 10^3 l, mol⁻¹ sec⁻¹

Le schéma de réaction précédent a été récemment développé et discuté (16). Si le principe d'état stationnaire s'applique, on a :

$$\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = 0 = V_a - K_r [R^{\bullet}]^2 - K_a [R^{\bullet}] [M] - K'_t [RM^{\bullet}] [R^{\bullet}]$$

$$\frac{d[RM^{\bullet}]}{dt} = 0 = K_a [R^{\bullet}] [M] - K_t [RM^{\bullet}]^2 - K'_t [RM^{\bullet}] [R^{\bullet}]$$

$$[R^{\bullet}] = \frac{K_a [M] + K'_t [RM^{\bullet}]}{2K_r} \left[\left(1 + \frac{4 V_a K_r}{K_a M + K'_t RM \cdot 2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]$$

$$[RM^{\bullet}] = \frac{K'_t [R^{\bullet}]}{2K_t} \left[\left(1 + \frac{4 K_a K_t [M]}{K'_t 2 [R^{\bullet}]} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]$$

(16) CHAPIRO, MAGAT, SEBBAN, WAHL, Symp. Intern. Chim. Macromol. Milan 1954

La consommation du monomère s'exprime par l'équation (22)

$$-\frac{dM}{dt} = (K_a [R^\bullet] + K_p [RM^\bullet] [M]) \quad (22)$$

Si les chaînes sont assez longues pour que l'on puisse négliger $K_a [R^\bullet]$ devant $K_p [RM^\bullet]$, la vitesse de disparition du monomère se traduit par l'équation de propagation :

$$V_G = -\frac{dM}{dt} = \frac{dP}{dt} = K_p [RM^\bullet] [M] \quad (23)$$

On peut distinguer les cas particuliers suivants : [16]

a) V_a très petit. Soit les conditions :

$$V_a \ll K_a^2 [M]^2 / 4 K_r$$

$$K_t [RM^\bullet] \ll K_a [M]$$

La terminaison s'effectue suivant la réaction (24) et on a :

$$[R^\bullet] = \frac{V_a}{K_a [M]} \quad [RM^\bullet] = \frac{V_a^{\frac{1}{2}}}{K_t^{\frac{1}{2}}}$$

La vitesse globale s'écrit alors :

$$V_G = \frac{K_p}{K_t^{\frac{1}{2}}} V_a^{\frac{1}{2}} [M] \quad (24)$$

b) V_a grand.

Si les chaînes sont assez longues pour que la relation (23) soit applicable, il vient :

$$V_G = K_p \frac{K_a}{K_t} [M]^2 \quad (25)$$

On retrouve les deux expressions classiques de la vitesse globale : (24) s'applique à des polymérisations en masse ou en solution concentrée; (25) est valable pour des solutions diluées quand $[R^\bullet]$ est grand par rapport à $[RM^\bullet]$ et où la terminaison s'effectue suivant (20) et non (19).

D'après les relations (24) et (25), on voit que la vitesse globale est reliée à la vitesse d'amorçage par une expression de la forme

$V_G = k V_a^\alpha$ ($V_G = K I^\alpha$ pour les polymérisations photo ou radio-chimiques) où α varie de 0,5 (pour les intensités faibles) à zéro pour de fortes intensités.

Par contre, le schéma précédent ne prévoit pas de valeurs de α supérieures à 0,5.

Un tel schéma cinétique suppose :

- 1) qu'il est possible de définir des constantes de vitesse moyennes bien que la notation $R^\cdot$ désigne en fait des radicaux $M^\cdot$ et $S^\cdot$ de natures différentes et que les chaînes croissantes $RM_n^\cdot$ présentent une distribution en poids.
- 2) Il suppose qu'on peut définir une concentration moyenne en radicaux. Or, il semblerait que pour un amorçage radiochimique, les centres actifs soient distribués de façon non uniforme comme les ions dont ils dérivent.
- 3) La résolution du schéma proposé applique le principe de l'état stationnaire c'est-à-dire admet, que, passée une certaine période d'induction, l'état du système devient quasi-stationnaire par rapport aux produits intermédiaires. Ce principe implique, que la concentration stationnaire en produits intermédiaires est négligeable par rapport à la concentration de produits réactifs et des produits stables. Benson*(17) a calculé, pour un certain nombre de schéma réactionnels la concentration des produits intermédiaires en fonction du degré d'avancement de la réaction et a montré que le rapport des constantes de vitesse des réactions de disparition et de formation des espèces intermédiaires doit être très élevé pour que l'hypothèse d'état quasi-stationnaire puisse s'appliquer dès le début de la réaction.

Dans les réactions de polymérisation, où les espèces intermédiaires sont des radicaux libres, cette condition est en général satisfaite, car les réactions de formation des radicaux libres, sont, soit des réactions monomoléculaires de dissociation, soit des réactions bimoléculaires entre molécules stables. Dans l'un et l'autre cas, l'énergie d'activation est de l'ordre de 30 à 35 kcal/mole tandis que la terminaison mutuelle des radicaux libres n'exige que quelques Kcal. Ce n'est que pour des réactions où la terminaison se trouve ralentie que ce principe d'état stationnaire risque de ne plus pouvoir s'appliquer.

* Dans le cas d'une polymérisation en masse, $[M]$ est en général de 5 à 10 moles/l, tandis que la concentration des radicaux $R^\cdot$ et $RM_n^\cdot$ est de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-6} moles/l.

(17) BENSON, J. Chem. Phys. 1952, 20, 1605

C) Masse moléculaire moyenne. Réaction de transfert. A côté de la vitesse globale qui est directement mesurable, la masse moléculaire moyenne peut être déterminée expérimentalement.

On définit une masse moléculaire moyenne "en nombre" $\bar{M}_n$ telle que :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (26)$$

si on a N_i chaînes de masse M_i , et une masse moléculaire moyenne "en poids" $\bar{M}_w$ où la masse moléculaire de chaque espèce i est pondérée par sa fraction en poids.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (27)$$

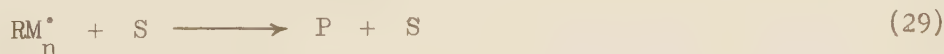
La masse moléculaire moyenne est reliée aux vitesses des réactions élémentaires par l'intermédiaire du degré moyen de polymérisation $\overline{DP}$ ou nombre moyen de maillons de la chaîne cinétique.

$$\overline{DP} = \frac{\text{Masse moléculaire de P}}{\text{Masse moléculaire de M}} = \frac{\text{Vitesse globale}}{\text{Vitesse d'amorçage}} = \frac{\text{Vitesse de propagation}}{\text{Vitesse de terminaison}}$$

Quand, à côté des trois réactions élémentaires, un transfert de valence libre se produit, c'est-à-dire la migration d'un atome mobile d'une molécule de monomère (ou de solvant) sur une chaîne croissante, la vitesse globale demeure en général inchangée tandis que la masse moléculaire moyenne est abaissée. Le degré de polymérisation peut alors (18) se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{1}{\overline{DP}_0} + \frac{K_{tr}}{K_p} \frac{[S]}{[M]} \quad (28)$$

où $\overline{DP}_0$ désigne le degré de polymérisation en absence de solvant et K_{tr} la constante de vitesse de la réaction :



On désigne souvent par C_{tr} le rapport des constantes $\frac{K_{tr}}{K_p}$

D) Action de O_2 sur la polymérisation. Signalons enfin brièvement une caractéristique générale des polymérisations radicalaires, à savoir les perturbations apportées par l'oxygène.

On note, en présence de petites quantités de O_2 , deux effets apparemment contradictoires : une inhibition initiale de la polymérisation, suivie en général d'une accélération. Ce double effet peut être interprété si on admet avec Barnes (19) que l'oxygène se fixe sur les radicaux formés. La réaction $R^\bullet + O_2 \longrightarrow RO_2^\bullet$ entrerait en compétition avec la réaction de propagation d'où la phase d'inhibition.

On peut concevoir, d'autre part, que les radicaux $RO_2^\bullet$ se recombinaient avec formation de peroxydes :



ou bien qu'une copolymérisation a lieu entre le monomère et l'oxygène (20). La production de radicaux libres par la décomposition ultérieure de RO_2R ou des polyperoxydes pourrait alors catalyser la polymérisation.

Du point de vue expérimental, ces effets perturbateurs rendent en tous cas nécessaire de conduire les expériences à l'abri de l'air.

(19) BARNES J.A.C.S. 1947; 67, 217

(20) a) KOLTHOFF, DALE, J.A.C.S. 1945, 67, 1672

b) KOLTHOFF, DALE, J.A.C.S. 1947, 69, 441

c) BOVEY, KOLTHOFF, J.A.C.S. 1947, 69, 2143

CONDITIONS EXPERIMENTALES ET MODE OPERATOIREA - PURIFICATION DES PRODUITS UTILISES1. Purification des monomères

Le styrolène commercial, $C_6H_5 - CH = CH_2$ a été lavé avec une solution de soude pour en extraire l'inhibiteur, lavé à l'eau jusqu'à neutralité de la solution, séché sur gel de silice et enfin distillé deux fois à pression réduite ($T_{eb,24mm} = 54^\circ C$).

Le méthacrylate de méthyle, $CH_2 = C(CH_3) - COO CH_3$ a été distillé deux fois à la pression atmosphérique ($T_{eb,760} = 100^\circ C$).

L'acétate de vinyle, $CH_2 = CH - COO - CH_3$ a subi trois distillations successives à la pression atmosphérique ($T_{eb,760} = 74^\circ C$).

L'acrylonitrile $CH_2 = CH - CN$ de l'IG Farben Industrie ou de Péchiney a été séché sur sulfate de soude anhydre, distillé deux fois à la pression atmosphérique ($T_{eb,760} = 77^\circ 5$), puis conservé à l'obscurité sur sulfate de soude anhydre. L'absence d'auto-oxydation (21) autorise le stockage à l'air. Une nouvelle distillation à pression atmosphérique précédait le remplissage sous vide des ampoules d'irradiation.

2. Purification des diluants

L'eau était tridistillée, les deux dernières distillations s'effectuant à partir de solutions de baryte et de permanganate de potassium.

Le méthanol a été distillé une fois à la pression atmosphérique ($T_{eb,760} = 64,5^\circ C$) ainsi que le diméthylformamide ($T_{eb,760} = 151^\circ C$).

B - GEOMETRIE ET REMPLISSAGE DES AMPOULES

Les ampoules cylindriques en pyrex d'un volume de 20 cc environ pour les irradiations aux rayons X, de 10-12 cc pour les irradiations aux rayons γ sont remplies sous vide avec l'appareil représenté sur la fig. 1.

Cet appareil est branché sur une rampe à vide entièrement en pyrex comprenant une pompe rotative et une pompe à vapeur de mercure.

(21) KONIGSBERGER, SALOMON, J. Pol. Sci. 1946, 1, 200.

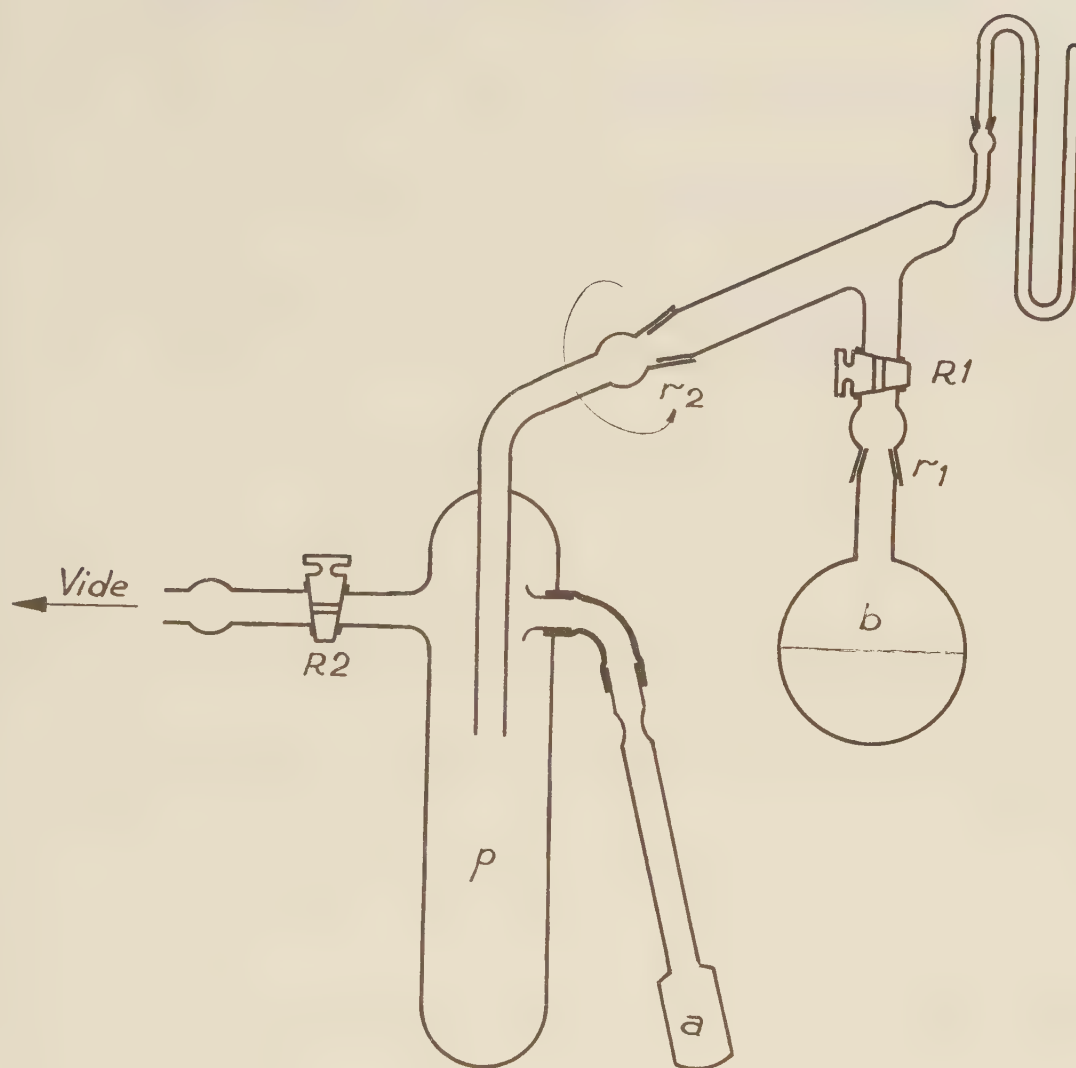


FIGURE 1

Dispositif de remplissage des ampoules d'irradiation

On introduit le mélange monomère-diluant dans le ballon b muni d'un rodage normalisé et on branche celui-ci en r_1 . Après dégazage, le mélange est distillé dans le piège p plongé dans l'air liquide, puis versé dans l'ampoule a par pivotement du piège autour du rodage r_2 . Enfin, la solution étant congelée, on scelle l'ampoule en n en maintenant ouvert le robinet R_2 .

Les seules variantes apportées à la technique précédente ont été les suivantes :

- pour des solutions contenant une forte proportion d'eau, le mélange contenu dans l'ampoule ne peut être que refroidi et non congelé.
- pour des solutions renfermant une quantité d'eau très faible (solutions à 4 et 7 moles %), l'eau était directement introduite dans l'ampoule et dégazée pour éviter des pertes sur les parois du piège.

C - SOURCES DE RAYONNEMENT ET DOSIMETRIE

1. Rayons X - Le montage que nous avons utilisé a déjà été décrit par Barrere (22)

Le tube peut fonctionner sous une tension et un courant maxima de 80 KV et 50 mA. Le rayonnement traverse une fenêtre de sortie en aluminium de 15/1000 mm mais ne subit aucune autre filtration.

Les doses délivrées par le tube ont été mesurées* à l'aide de microchambres d'ionisation à "parois d'air", ce qui permet de :

- 1) compter la contribution des électrons secondaires issus des parois de l'ampoule d'irradiation
- 2) déterminer la répartition de la dose absorbée.

La paroi extérieure des chambres et l'électrode centrale correspondent à la composition en poids : bakelite 60, graphite 38, V_2O_5 2.

L'électrode centrale, isolée du corps de la chambre par de l'ambre est portée à un potentiel de quelques centaines de volts. L'ionisation dans la cavité provoque la décharge de l'électrode. On mesure la charge résiduelle par un électromètre de type Farmer (24) et un étalonnage préalable par référence à une chambre d'ionisation à air libre permet de déduire la dose absorbée.

* La radiooxydation du sulfate ferreux, préconisée par Miller (23) comme méthode de dosimétrie chimique n'était étalonnée que dans la région spectrale qui s'étend des γ du radium aux rayons X de 220 KV et nous n'avons eu recours ici qu'à la méthode classique d'ionisation.

(22) BARRERE, J. Phys, et Ra. 1947, 8, 72

(23) a) MILLER, J. Chem. Phys. 1950, 18, 79

b) MILLER, et WILKINSON, Disc. Far. Soc. 1952, 12, 50.

(24) FARMER, Proc. Phys. Soc. 1942, 54, 435

Nous avons voulu examiner pour le rayonnement global du tungstène.

- 1) la valeur des intensités transmises par des filtres de cuivre de différentes épaisseurs (expériences 1, tableau I) ;
- 2) la réduction d'intensité due à 1 mm de pyrex (expérience 2, tableau II)
- 3) l'affaiblissement du rayonnement dans l'épaisseur du liquide irradié (expérience 3, tableau III)

Dans l'expérience 1, les chambres étaient disposées à l'intérieur de deux cylindres en plexiglas, placés côte à côté sur un support en plexiglas. Pour l'expérience 2, on a utilisé un support cylindrique en polystyrène percé de 4 trous où se logeaient les chambres. Le cylindre en polystyrène était à son tour maintenu à l'intérieur d'un tube de pyrex par deux bagues de caoutchouc.

Enfin dans l'expérience 3, les chambres étaient empilées dans un tube de celluloïd mince et de l'eau versée entre l'enveloppe en celluloïd et le tube en pyrex.

Les mesures effectuées sont transcrites dans les tableaux I, II, III.

L'ensemble de ces mesures a été réalisé grâce au Dr. BOAG à qui nous tenons à adresser nos remerciements.

N° Chambre	Sensibilité des chambres	Charge initiale	Charge résiduelle	Chute	Dose en r	Temps d'irr.	Epaisseur de Cu en mm	Dose moyenne	Débit moyen en r/min	$\frac{I}{I_0}$
1	0,466	98,0	16,6	80,4	37,4	60,6	0	39,2	33,8	1
2	0,464	97,7	13,6	84,1	39,0					
3	0,471	98,0	13,0	85,0	40,0					
4	0,458	97,7	9,5	88,2	40,4					
1	0,466	98,0	26,0	72,0	33,5	60,2	0	34,0	33,9	1
2		97,7	22,1	75,0	35,1					
3		98,0	29,0	69,0	32,5					
4		97,7	20,9	76,8	35,1					
1	0,466	98,0	64,7	33,3	15,5	70,2	0,02	15,6	13,34	0,394
2		97,7	64,1	33,6	15,6					
3		98,0	65,1	32,9	15,5					
4		97,7	63,0	34,7	15,9					
1	0,466	98,0	52,3	45,7	21,25	70,6	0,01	21,04	17,9	0,529
2		97,7	52,6	45,1	20,92					
3		98,0	54,1	43,9	20,7					
4		97,7	51,1	46,6	21,3					
1	0,466	98,0	62,6	35,4	16,5	120,0	0,04	16,33	8,17	0,242
2		97,7	62,0	35,7	16,56					
3		98,0	63,5	34,5	16,26					
4		97,7	0	-	-					
1	0,466	98,0	59,2	38,8	18,04	320,0	0,08	18,24	3,42	0,101
2		97,7	57,9	39,8	18,46					
3		98,0	59,4	38,6	18,12					
4		97,7	57,6	40,1	18,33					

TABÉAU I : Mesure des affaiblissements de l'intensité X par des filtres de cuivre de différentes épaisseurs
Tension d'excitation : 50 KV - Courant électronique : 20 m A - Distance de la chambre à la
fenêtre de sortie du tube : 75 cm.

N° des chambres	sensibilité	charge initiale	charge finale	chute	dose en r	dose moyenne	Temps d'irrad en sec.	Débit	Débit moyen	$\frac{I}{I_0}$
5	0,880	97,5	15,0	82,5	72,6					
6	0,863	97,5	20,5	77,0	66,5	30,6	73,2		143,2	1
7	0,839	97,4	11,1	86,3	72,4					
8	0,855	97,5	2,6	94,9	81,1					
9	0,865	98,1	20,3	77,8	67,3					
10	0,865	97,6	28,0	69,6	60,2	27,1	66,0		146	1
11	0,880	97,9	18,7	79,2	69,8					
12	0,852	97,5	19,1	78,4	66,7					
5		97,5	26,4	71,1	62,6					
6		97,5	28,4	69,1	59,6	27,1	65,1		144	1
7		97,4	15,0	82,4	69,1					
8		97,5	16,9	80,6	69,0			34,75		
9		98,1	75,2	22,9	15,7			37,2	37,2	0,258
10		97,6	73,0	24,6	16,8	27,1	16,8			
11		97,9	72,4	25,5	17,8					
9		98,1	18,9	79,2	54,3			36,15		
10		97,6	13,6	84,0	57,5	57,1	90,1	38,3	38,0	0,264
11		97,9	11,1	86,8	60,6			40,3		

TABLEAU II : Absorption du rayonnement par 1 mm de pyrex.

Tension d'excitation : 50 KV

Courant électronique : 10 mA

Distance des chambres à la fenêtre de sortie du tube : 25 cm.

N° des chambres	Sensibilité	charge initiale	Charge finale	Chute	Dose en r	Dose moyenne	Temps d'irrad en sec.	Débit	Débit moyen	$\frac{I}{I_0}$
12		97,6	37,6	60,0	51,0			33,9		
5		96,7	34,5	62,2	54,75			36,4	35,5	0,246
6		97,00	30,5	66,5	57,4	53,5	90,3	38,1		
7		97,0	36,5	60,5	50,8			33,8		
12		97,6	38,5	59,1	50,3			33,6		
5		96,7	34,7	62,0	54,5	52,85	90,00	36,4	35,2	0,245
6		97,0	31,9	65,1	56,2			37,5		
7		97,0	36,9	60,1	50,4			33,6		
12		97,6	30,9	66,7	56,8			28,35		
5		96,7	25,7	71,0	62,5	60,3	120,2	31,2	30,1	0,209
6		97,0	22,1	74,9	64,6			32,3		
7		97,0	28,6	68,4	57,4			28,7		
12		97,6	29,0	68,6	58,4			29,2		
5		96,7	23,5	73,7	64,8	62,5	120,0	32,4	31,25	0,217
6		97,0	19,1	77,9	67,2			33,6		
7		97,1	26,0	71,1	59,6			29,8		

TABLEAU III - Absorption par 1 mm de pyrex et 0,5 cm d'eau

Tension d'excitation : 50 KV

Courant électronique : 10 mA

Distance des chambres à la fenêtre de sortie du tube : 25 cm

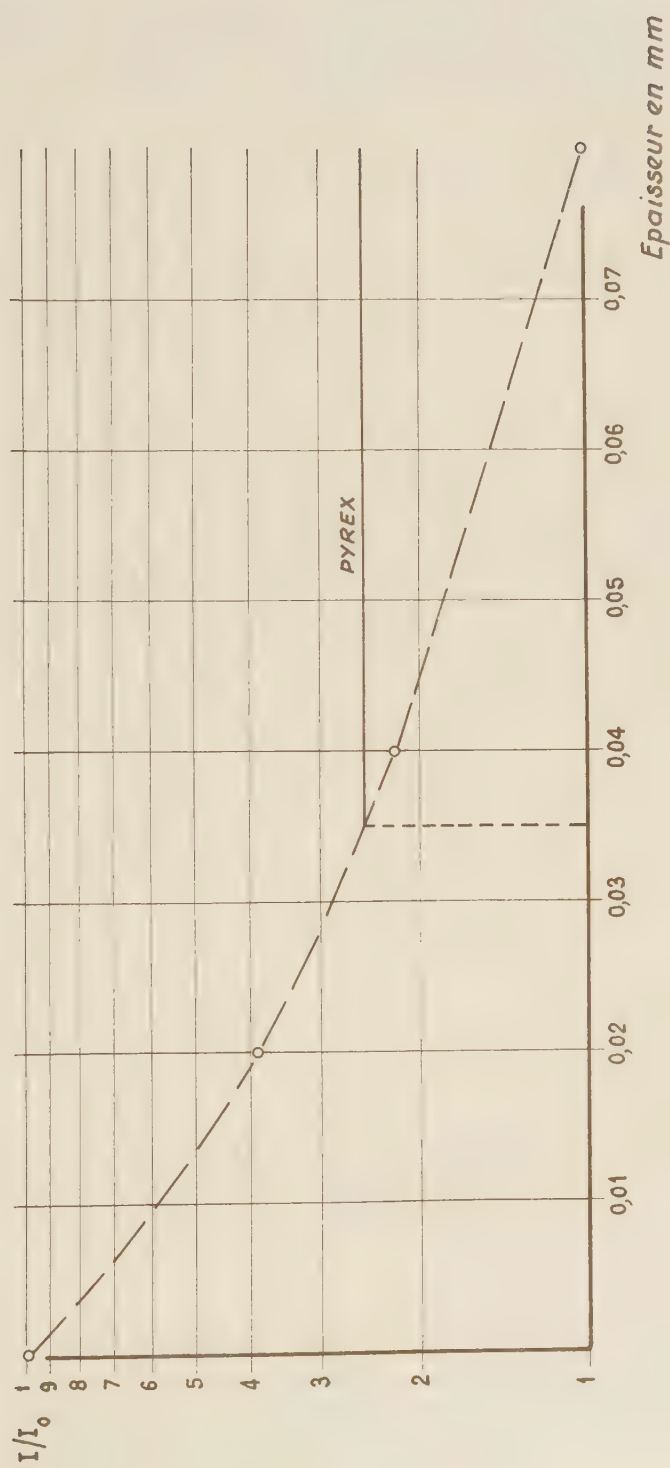


FIGURE 2

Réduction d'intensité par des absorbants de cuivre

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que :

- 1) L'intensité du rayonnement est réduite de moitié par une épaisseur de cuivre de 0,0135 mm (fig. 2) ce qui correspond pour le rayonnement global utilisé à une longueur d'onde effective de 0,75 Å.
- 2) Dans nos conditions standard d'irradiation (50 KV - 20 mA - 25 cm) le débit du tube est de 290 r/min à 15 % près environ, La valeur mesurée est une valeur approchée par défaut car les chambres d'ionisation avaient été calibrées avec un rayonnement un peu plus dur ($D_{1/2} = 0,05$ mm Cu).
- 3) 3/4 de l'intensité initiale sont absorbés dans une paroi de 1 mm de pyrex.
- 4) 1 mm de pyrex et 5 mm d'eau abaissent le débit à 61 r/min (à 2r/min près environ).

La loi exponentielle de l'absorption

$$\log \frac{I_0}{I} = \mu x$$

valable pour un rayonnement homogène donne $\mu = 0,29$ comme coefficient linéaire effectif de l'eau, ce qui signifie qu'après traversée de la paroi en pyrex le rayonnement possède une longueur d'onde effective de 300 UX (fig. 3) et qu'une épaisseur d'eau de 2,4 cm (diamètre intérieur des ampoules : 2,3 cm) fait passer le débit de 70 à 35 r/min.

L'énergie totale cédée dans l'épaisseur x de liquide est :

$$W = W_0 \int_0^x e^{-\mu x} dx$$

et l'intensité moyenne au sein de l'ampoule remplie d'eau :

$$\bar{I} = I_0 \frac{1 - e^{-\mu X}}{\mu X}$$

soit dans le cas présent

$$\bar{I} \approx 50 \text{ r/min.}$$

- 5) La portion utilisée du faisceau X n'est pas non plus uniforme en hauteur. On peut avoir une idée de la distribution de la dose suivant l'axe des ampoules par l'examen de la colonne "débit" dans le tableau III.

II. Rayons γ

Nous avons pu disposer d'une source de 275 millicuries de radium et d'une source de ^{60}Co de 25 curies environ (rayon γ de 1,17 et 1,31) Mev. La source de radium est entourée d'une feuille de plomb de 1 mm et portée par l'axe d'un support en aluminium. La distribution de l'intensité a été déterminée par Chapiro et ml.

Coéfficient $\frac{\mu}{\rho}$ d'absorption de l'eau et couche de demi absorption (c.d.a.) en fonction de λ
 (d'après les valeurs données par M. Siegbahn
Spectroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin 1931)

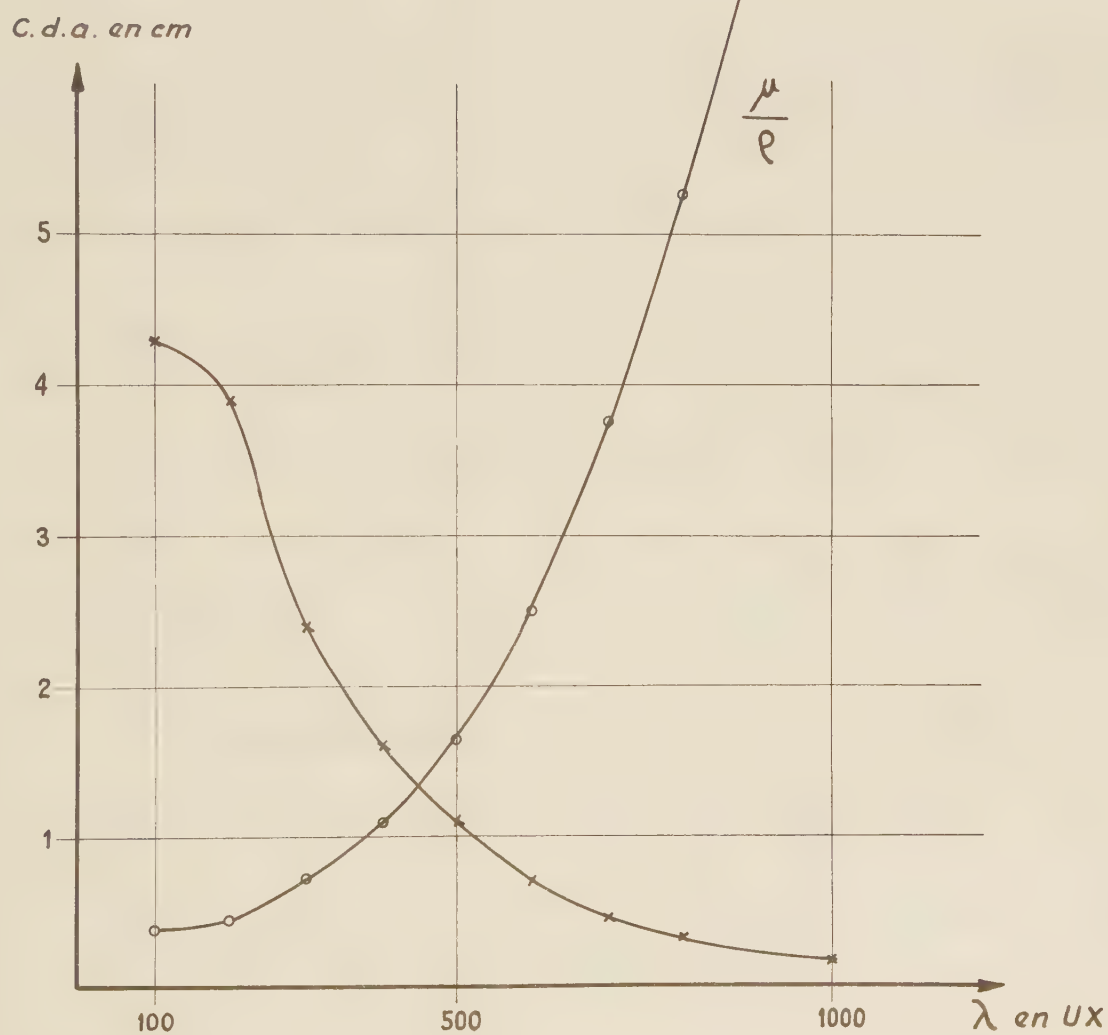


FIGURE 3

déterminé par Chapiro et al. (25) au moyen de petites chambres d'ionisation à parois d'air et par la méthode chimique du rendement d'oxydation de sulfate ferreux. Leurs résultats sont rassemblés sur la fig. 4

La géométrie de la source de cobalt a été décrite en détail (26)

L'utilisation des deux sources précédentes permettait d'obtenir des intensités comprises entre 0,39 et 485 r/min (intensités calculées à partir d'un rendement $G_{Fe^{+++}} = 15,5$).

D. MESURE DE LA VITESSE DE POLYMERISATION

Le polymère formé étant plus dense que le monomère, la solution se contracte au cours de la polymérisation et cette contraction est proportionnelle au degré de conversion. Nous expliciterons plus loin le facteur de proportionnalité employé.

La progression de la réaction a donc été suivie par dilatométrie. Les ampoules sont surmontées de capillaires calibrés en pyrex d'un diamètre intérieur compris entre 1,7 et 3,5 mm, suivant la sensibilité désirée, et plongées au moment de la mesure, dans un thermostat réglé à $20 \pm 0,1^\circ C$.

L'équilibre thermique une fois atteint, le niveau du ménisque est lu avec un cathétomètre donnant le 1/20 de mm.

L'acrylonitrile étant très stable, même à $150^\circ C$ (21) aucune précaution n'était nécessaire pour éviter une polymérisation thermique de l'acrylonitrile purifié.

A la fin de l'expérience, le polymère formé était lavé plusieurs fois au méthanol, décanté, puis séché sous vide. La pesée du polymère sec permettait de contrôler les mesures dilatométriques.

En général, nous avons arrêté les irradiations quand le degré de conversion atteignait 8-10 % ce qui permettait de négliger l'effet direct du rayonnement sur le polymère et de considérer, en première approximation la concentration en monomère comme constante.

E. DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE DU POLYMERE FORME

Les masses moléculaires du polyacrylonitrile préparé ont été évaluées par viscosimétrie des polymères non fractionnés.

Les mesures étaient conduites à $25 \pm 0,1^\circ C$ sur des solutions dans le diméthylformamide, à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde qui permet d'opérer sur des volumes variables.

(25) CHAPIRO, BOAG, EBERT, GRAY, J. Chim. Phys. 1953 50, 468

(26) CHAPIRO, et al. J. Phys. et le Radium, 1953, 14, 687

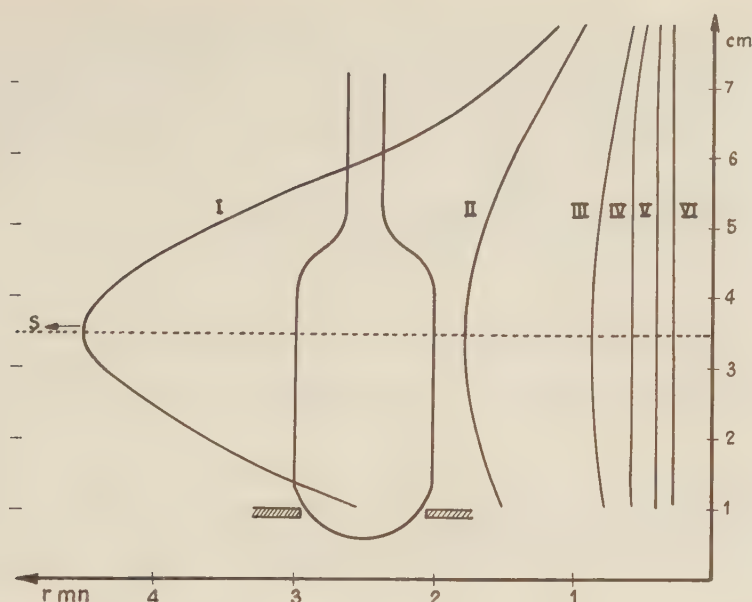


FIG. 4a - Distribution des intensités du rayonnement le long de l'axe des cellules d'irradiation pour différentes distances de la source S .

I distance 2,65 cm.

II distance 4,5 cm.

III distance 6,0 cm.

IV distance 7,5 cm.

V distance 9,0 cm.

VI distance 11,0 cm.

(Tirée de référence 25)

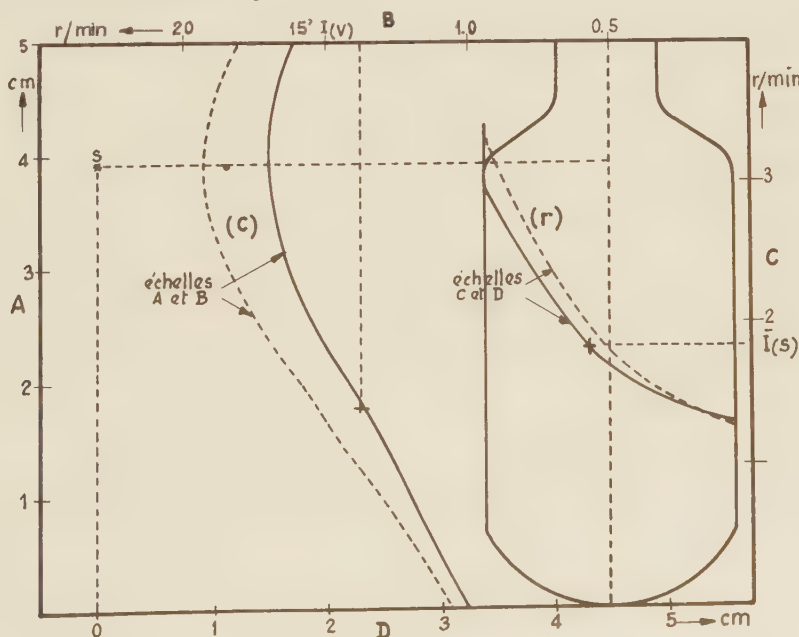


FIG. 4b Distribution des intensités du rayonnement à l'intérieur d'une cellule d'irradiation située à 4,5 cm de la source S . Répartition dans un plan horizontal situé à la côte $Z = 2,7$ cm (courbes r) et répartition le long de l'axe de l'ampoule (courbes C)

— courbes mesurées
--- courbes calculées

(Tirée de référence 25)

On a ainsi déterminé pour chaque polymère les viscosités relatives η_{rel} de 4 ou 5 solutions de concentrations différentes (de 0,2 à 2 g/litre) et obtenu la valeur de la viscosité limite $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\log_e \eta_{\text{rel}}}{C} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{sp}}}{C} \right)$$

où C désigne la concentration du polymère.

η_{rel} la viscosité relative, η_{sp} la viscosité spécifique.

Les constantes de l'équation de Houwinck, qui permet de déduire la masse moléculaire en nombre des mesures viscosimétriques, ont été déterminées très récemment pour des polyacrylonitriles non fractionnés dans le domaine de masses $10^5 - 10^6$ (27 a, b)

Ces conditions expérimentales sont identiques aux nôtres. C'est donc la relation établie par Onyon (27 a),

$$[\eta] = 1,97 \cdot 10^{-3} \bar{M}_n^{0.625} \quad (30)$$

que nous avons appliquée au calcul des masses moléculaires du polyacrylonitrile.

(27) a ONYON, Trans. Far. Soc. 1956, 52, 80
 b " J. Polym. Sci. 1956 XXII, 13, 19,

DOSAGE DU RAYONNEMENT X PAR REACTIONS
DE POLYMERISATION

A. INTRODUCTION

Méthode calorimétrique

L'énergie ΔE_m absorbée dans un milieu se traduit par une élévation de température ΔT et une variation d'énergie interne ΔU_m , ce qu'on peut écrire, si c désigne la chaleur spécifique du milieu :

$$\Delta E_m = c \Delta T + \Delta U_m$$

La calorimétrie constitue donc la méthode la plus directe. Elle est cependant très peu sensible. L'absorption de 1 roentgen dans l'eau conduit à une élévation de température de $2,25 \cdot 10^{-6}$ °C.

La méthode calorimétrique est en outre d'un maniement délicat, si bien qu'actuellement, elle est surtout utilisée pour le calibrage de dosimètres chimiques (28) (29). Presque toujours, on est donc amené à substituer au système étudié un autre système absorbant, le dosimètre.

Méthode d'ionisation

La méthode d'ionisation repose sur le fait reconnu empiriquement que l'énergie absorbée dans un volume d'air est proportionnelle au nombre J de paires d'ions formées, la constante de proportionnalité W ne dépendant que peu de la nature et de l'énergie des particules ou des radiations ionisantes. On déduit ensuite l'énergie absorbée dans le milieu étudié par l'intermédiaire du pouvoir d'arrêt relatif du milieu par rapport au gaz. Ce rapport ρ est, lui aussi, à peu près indépendant de la vitesse de la particule ionisante.

Cependant, la valeur de W_{air} jusqu'ici admise pour les rayons X et γ (30) semble être remise en question (31) (32). De plus, la détermination directe de ρ est rarement possible et son évaluation théorique se fonde sur la connaissance de la composition du milieu et sur la validité de la loi de Bragg.

(28) GHORMLEY, HOCHANADEL, J. Chem. Phys. 1953, 21, 880

(29) LAZO, DEWURST, BURTON, J. Chem. Phys. 1954, 22, 1370

(30) a - GRAY, Proc. Roy. Soc. A. 1936, 156, 578

b - GRAY, Actions Chimiques et biologiques des radiations p.83 Masson 1955

(31) VALENTINE, Proc. Roy. Soc. A. 1952, 211, 75

(32) DONALDSON, MILLER, J. Chim. Phys. 1955, 52, 578

C'est pourquoi malgré l'intérêt de la méthode d'ionisation, il peut être préférable d'avoir recours à une méthode chimique.

Méthode chimique

Elle se fonde, non sur le dosage des ions, mais sur des réactions chimiques induites par des radicaux libres. Outre cette différence de principe, la méthode chimique présente sur la méthode d'ionisation les avantages techniques suivants :

- la dosimétrie peut être effectuée dans des conditions où l'absorption du rayonnement primaire au sein du milieu est appréciable, ou encore lorsque l'intensité du faisceau incident est très inhomogène ou peu constante.

- Il est possible de réaliser un dosimètre de composition chimique analogue à celle du système irradié (tissu vivant par exemple). Par contre, si on veut connaître la valeur absolue de la dose absorbée, il faut étalonner en énergie la transformation chimique mesurée.

Un grand nombre de substances peuvent agir comme accepteur de radicaux libres. Cependant un bon actinomètre doit présenter certaines caractéristiques :

- 1) Le changement chimique doit être lié seulement (et de façon connue) à l'énergie absorbée c'est à dire que la vitesse de la réaction doit être indépendante de la qualité du rayonnement incident et d'ordre zéro par rapport aux concentrations en accepteur et en produit de la réaction.
- 2) Pour des raisons de commodité, l'accepteur doit être stable et de purification facile. L'évaluation du produit formé doit être simple et sensible.

Au moment où nous avons commencé notre étude, de nombreuses réactions radiochimiques applicables à la dosimétrie avaient déjà été signalées.

Nous n'indiquerons ici que les plus marquantes et nous dirons quelques mots à la fin du chapitre sur la radio-oxydation du sulfate ferreux dont l'emploi s'est généralisé au cours des dernières années.

Fricke et ses collaborateurs ont étudié la destruction de l'hémoglobine (33) et surtout, dès 1927, l'oxydation de FeSO_4 en solution sulfurique 0,8 N (34). Le fer oxydé était titré électrométriquement. Cependant, sous sa forme initiale, la réaction a été jugée trop peu sensible et Wyckoff et Baker ont proposé la réduction du chlorure mercurique par un oxalate (35)

(33) FRICKE et PETERSEN, Am. J. Roentgen, 1927, 17, 611.

(34) FRICKE, MORSE, Am. J. Roentgen, 1927, 18, 430

(35) WYCKOFF et BAKER, Am. J. Roentgen, 1929, 22, 521

D'après les courbes linéaires reliant le poids de calomel formé au temps d'irradiation, la sensibilité serait de l'ordre de 1000 r.

La réduction du bichromate de potassium en solution 0,8 N H_2SO_4 est proportionnelle à la dose, d'après Fricke et Brownscombe (36), mais des traces de substances organiques augmentent le rendement de la réaction.

Plus récemment, Bonet-Maury et Frilley (37) ont étudié la production de l'eau oxygénée dans l'eau pure irradiée. Ces auteurs indiquent une précision de 5 %, mais la sensibilité serait très faible : de l'ordre de 10^5 r. Lefort, Bonet-Maury, Frilley (38) puis Sue et Saeland (39) ont suggéré d'utiliser la radio-décomposition de l'iodure d'éthyle mais les auteurs n'ont évalué ni la précision ni la sensibilité de la méthode.

Enfin l'hydroxylation du benzène ou d'un benzoate en solution aqueuse a été préconisée par Day et Stein (40) Le système satisfait bien aux exigences d'indépendance à l'égard du pH, de la concentration, de la température et de la fréquence. Mais la sensibilité, quoique non explicitée, serait seulement de 10^3 r environ.

B. UTILISATION DES REACTIONS DE POLYMERISATION

Les faisceaux X transportent de fortes énergies quantiques mais de faibles énergies globales si bien que, en général, les réactions chimiques induites ont un rendement faible. Par contre, si l'on a recours à une réaction en chaîne, on peut s'attendre à une sensibilité élevée; c'est pourquoi nous avons fait appel à la polymérisation.

Rappelons que, à la température ordinaire, et en absence d'oxygène, les radicaux créés ne peuvent pas initier de réaction inverse.

Autres facteurs de simplification : les polymérisations radicalaires ne sont pas affectées par un changement de pH et la vitesse d'amorçage radiochimique est indépendante de la température si bien que la vitesse globale n'en dépend que faiblement, par l'intermédiaire de l'énergie d'activation de propagation.

(36) FRICKE et BROWNSCOMBE, J.A.C.S. 1933 1933, 55, 2358

(37) BONET-MAURY, FRILLEY, C.R. 1944, 218, 400

(38) LEFORT, BONET-MAURY, FRILLEY, C.R. 1948, 226, 1904

(39) SUE et SAELAND, Bull. Soc. Chimique Fr. 1949, 437

(40) DAY, STEIN, Nature, 1949, 164, 671. Nucl. 1951, 8, 34.

1^o) Courbes d'étalonnage et sensibilité de différents monomères.

Nous avons étudié successivement le styrolène, le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile pur ou en solution. L'avancement de la réaction se manifeste par la conversion en polymère d'une quantité relative de monomère $\Delta M/M_0$. Conformément à l'usage, nous exprimerons cette conversion en poids de polymère formé (en g.) pour 100 g. de monomère initial. Avec ces unités le degré de conversion se déduit aisément de la contraction relative observée $\Delta V/v$ si on connaît les densités du monomère d_M et du polymère d_P :

$$\frac{\Delta M}{M_0} = \frac{\Delta V}{v \cdot d_M} \quad \frac{100}{\frac{1}{d_M} - \frac{1}{d_P}} \quad (31)$$

où V désigne le volume total occupé par la solution, v désigne le volume occupé par le monomère.

Ces densités étaient connues pour les trois premiers monomères.

Pour le polyacrylonitrile (PAN) nous avons déduit d_{PAN} de la confrontation de quelques mesures dilatométriques et pondérales. Cette comparaison nous a amenée à adopter $d_{PAN} = 1,26$. Il a ensuite été vérifié que les résultats dilatométriques basés sur cette valeur n'étaient pas systématiquement supérieurs ou inférieurs aux résultats des pesées correspondantes. L'écart moyen obtenu est de 0,1 %

Les degrés de conversion ont donc été calculés à partir des valeurs suivantes :

styrolène : $d_M = 0,907$

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta V}{v} \times 684$$

méthacrylate de méthyle : $d_M = 0,936$
 $d_P = 1,18$

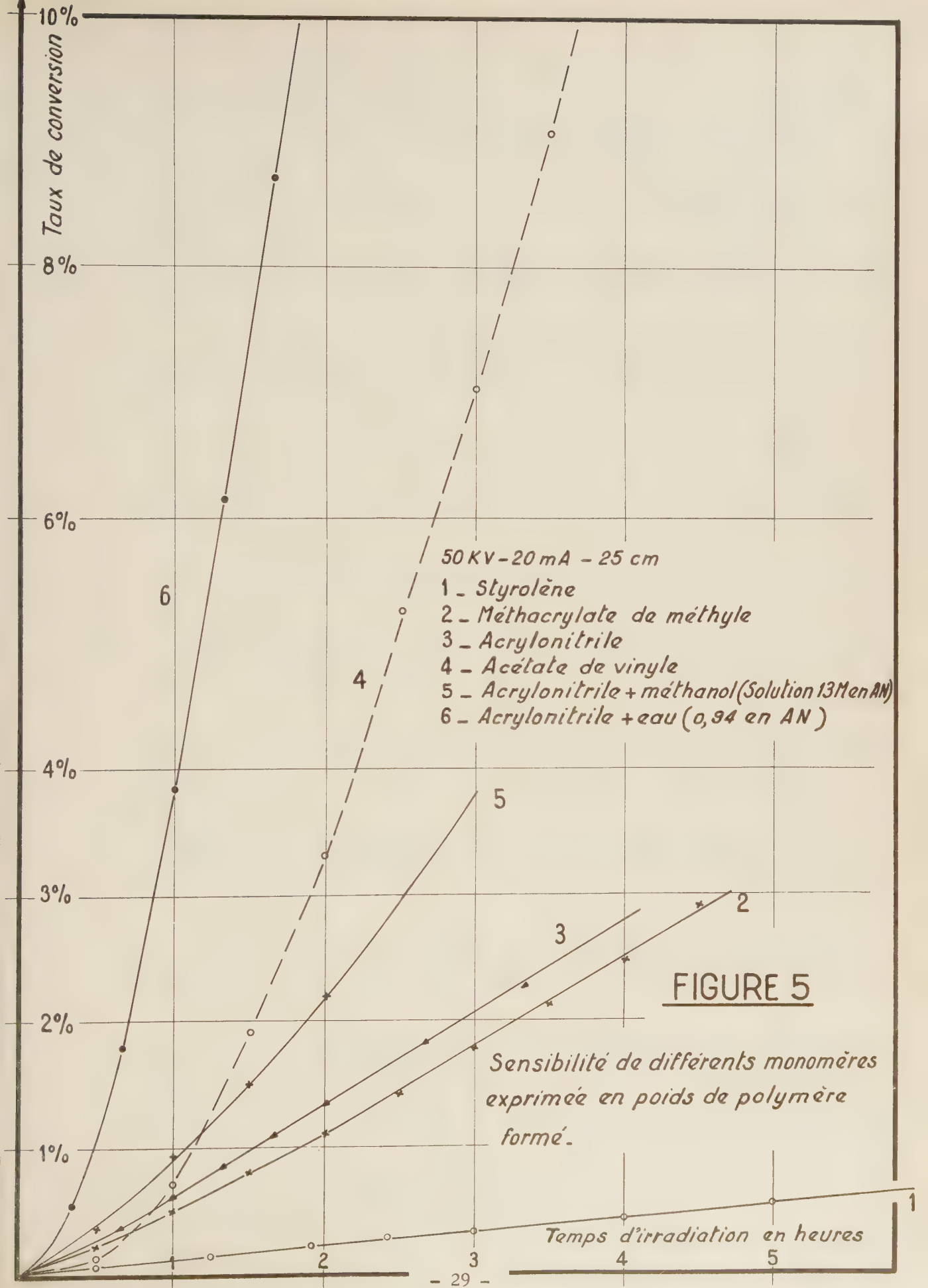
$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta V}{v} \times 483$$

acétate de vinyle : $d_M = 0,935$
 $d_P = 1,23$

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta V}{v} \times 416$$

acrylonitrile : $d_M = 0,797$
 $d_P = 1,28$

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta V}{v} \times 265$$



Sauf mention contraire, les irradiations ont été effectuées dans les conditions standard suivantes :

- rayonnement X global d'une anticathode de tungstène,
- 50 KV - 20 mA,
- distance du centre de l'ampoule d'irradiation à la fenêtre de sortie du tube X : 25 cm

Dans ces conditions, la figure 5 représente la variation du degré de conversion en fonction du temps d'irradiation.

Cependant, la grandeur directement mesurée est la contraction ΔV , si bien que les courbes $\Delta V/v = f(t)$ sont ici plus significatives. Elles donnent directement les sensibilités relatives des différents monomères au rayonnement utilisé (fig. 6)

Leur examen montre que :

1. La courbe relative à l'acétate de vinyle traduit une réaction accélérée et ce monomère, malgré sa grande sensibilité est difficilement utilisable pour la dosimétrie.
2. On retrouve aux RX l'accélération déjà notée pour les R γ (41), apportée par l'addition de méthanol à l'acrylonitrile.
3. Compte tenu de sa sensibilité et du fait que la courbe 3 est linéaire dans un vaste domaine de conversion, l'acrylonitrile est le plus intéressant des monomères essayés.

2°) Cas particulier de l'acrylonitrile. L'acrylonitrile présente aussi l'avantage d'être parfaitement stable à la température ordinaire et peu sensible à la lumière. De plus, le début de la réaction peut être décelé visuellement car le monomère est un précipitant pour le polymère.

- a) Analyse de la courbe d'étalonnage. Période d'inhibition. L'oxygène moléculaire inhibe la polymérisation de l'acrylonitrile en formant un peroxyde très instable d'une masse moléculaire voisine de celle d'un trimère (42).

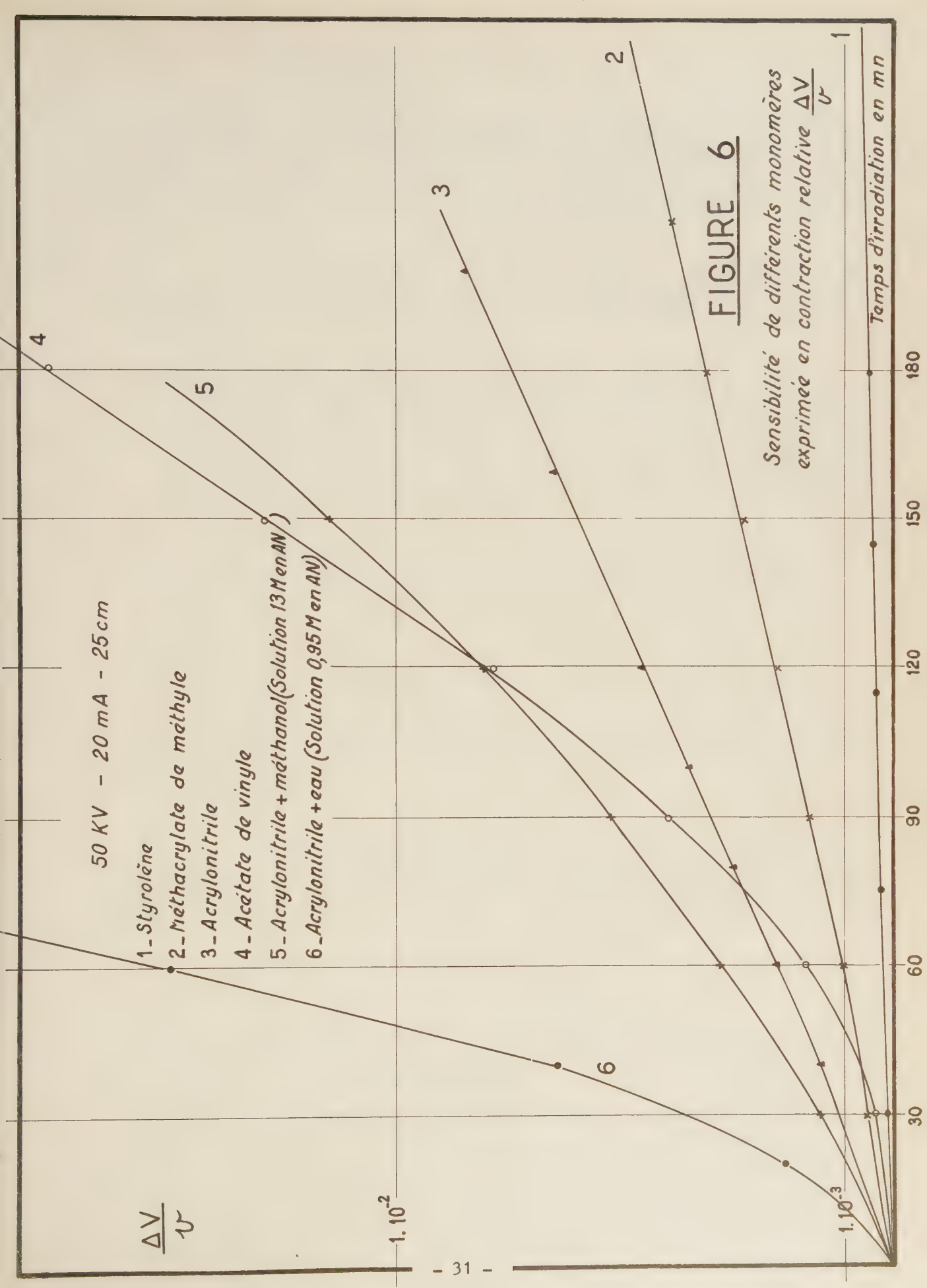
D'après nos observations et les remarques de Dainton relatives à des solutions aqueuses (43) il semble que la durée de la période d'inhibition affecte peu la vitesse stationnaire qu'on observe ensuite.

Période d'induction et postpolymérisation. Par rapport aux polymérisations usuelles en phase homogène, la polymérisation de l'acrylonitrile présente plusieurs particularités : au début de la réaction, la vitesse croît d'abord avant d'atteindre une valeur constante et après cessation de l'irradiation, la polymérisation se poursuit avec une vitesse qui décroît au cours du temps.

(41) CHAPIRO, C.R. 1949, 228, 1490 - C.R. 1949, 229, 827

(42) SMELTZ et DYER J.A.C.S. 1952, 74, 623

(43) COLLINSON, DAINTON, Disc. Far. Soc. 1952, 12, 212



Ces deux phénomènes seront analysés plus loin (chapitre IV).

Si l'intervalle de temps entre deux irradiations successives est long par rapport à la durée de l'irradiation elle-même, la quantité de polymère formé pendant la postpolymérisation n'est pas négligeable et se traduit par une différence d'ordonnées entre points de même abscisse (fig.7). On voit cependant que si l'on a soin de reprendre le zéro avant chaque irradiation, la courbe d'étalonnage reste linéaire.

En conclusion, la vitesse de la réaction est indépendante de la durée des irradiations c'est à dire de la quantité de polymère formé et indépendante du temps qui s'écoule entre deux irradiations c'est à dire du post-effet.

- b) Variation de la vitesse de la réaction avec l'intensité du rayonnement.
Comme dans nos conditions de travail la dose n'était pas inversement proportionnelle au carré de la distance, nous avons fait varier le débit du tube en jouant sur le courant électronique, à voltage constant. Nous avons d'abord réétalonné le voltmètre haute tension par rapport à un voltmètre absolu Abraham puis vérifié que les doses mesurées étaient bien proportionnelles au courant du tube.

La variation de la vitesse de polymérisation exprimée en contraction relative, en fonction du courant électronique est représentée en coordonnées logarithmiques sur la figure 8. Elle traduit une relation de la forme :

$$-\frac{dM}{dt} = KI^\alpha \quad \text{où } \alpha = 0,77$$

Rappelons que les polymérisations en masse conduisent, en général, à une dépendance en $I^{1/2}$ et que le schéma cinétique général prévoit un exposant compris entre 0,5 et 0. L'anomalie observée sera discutée au chapitre IV.

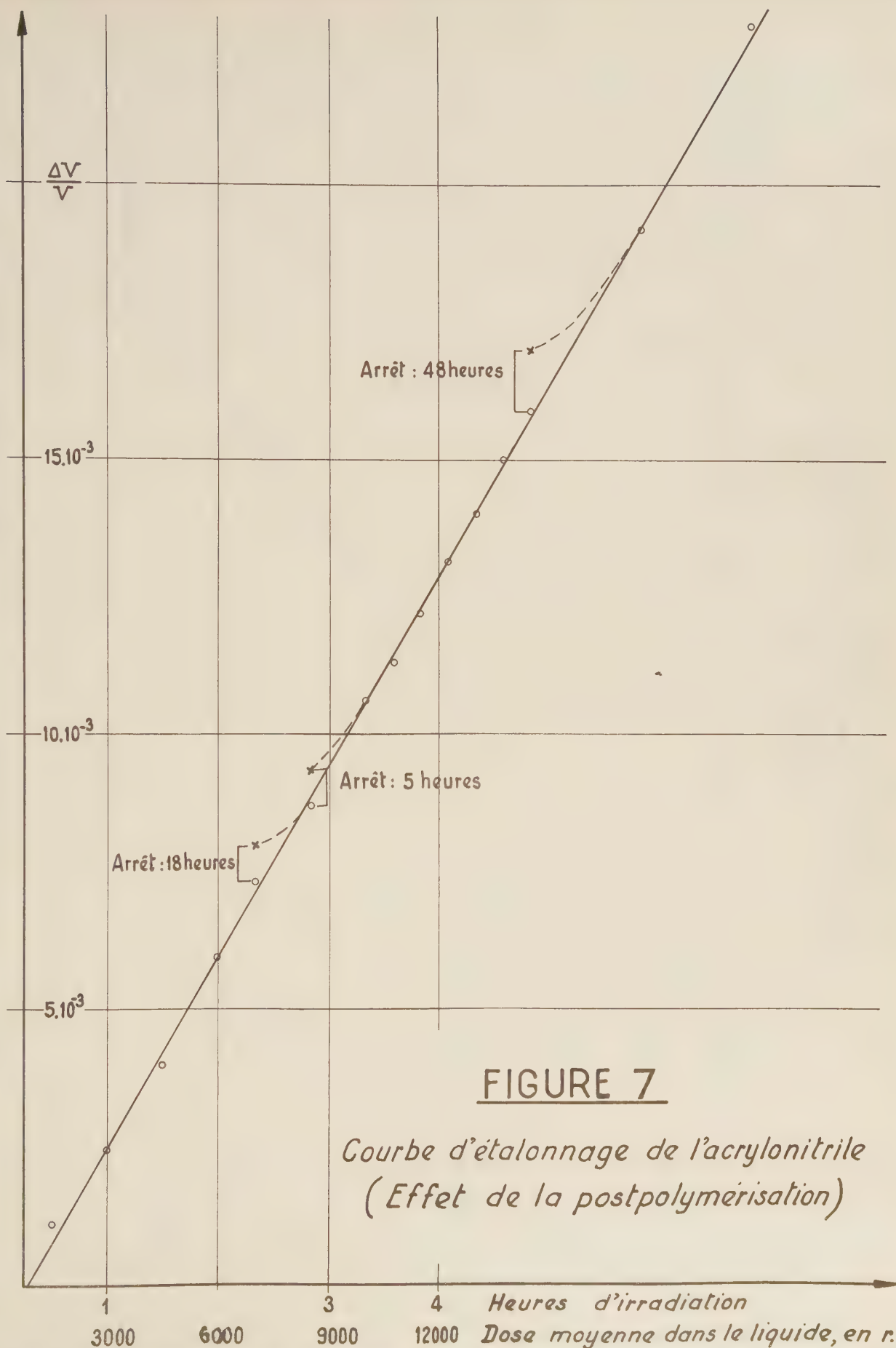
3°) Sensibilité - Précision - Les résultats transcrits sur la fig. 7 ont été obtenus dans les conditions d'irradiation standard et avec un capillaire de 2,4 mm de diamètre. Dans ces conditions, la dénivellation Δh obtenue était de 15 mm/hre. Elle est quadruplée pour un capillaire de 1,7 mm.

Ainsi, dans les conditions :

50 KV - 20 mA

distance de l'ampoule d'irradiation au tube X = 25 cm, capillaire : $\varphi = 1,7$ mm. on obtient $\Delta h = 1$ mm au bout de 1 minute d'irradiation, soit après une absorption de 50 r en moyenne.

On peut considérer que c'est l'ordre de grandeur de la sensibilité de la méthode.



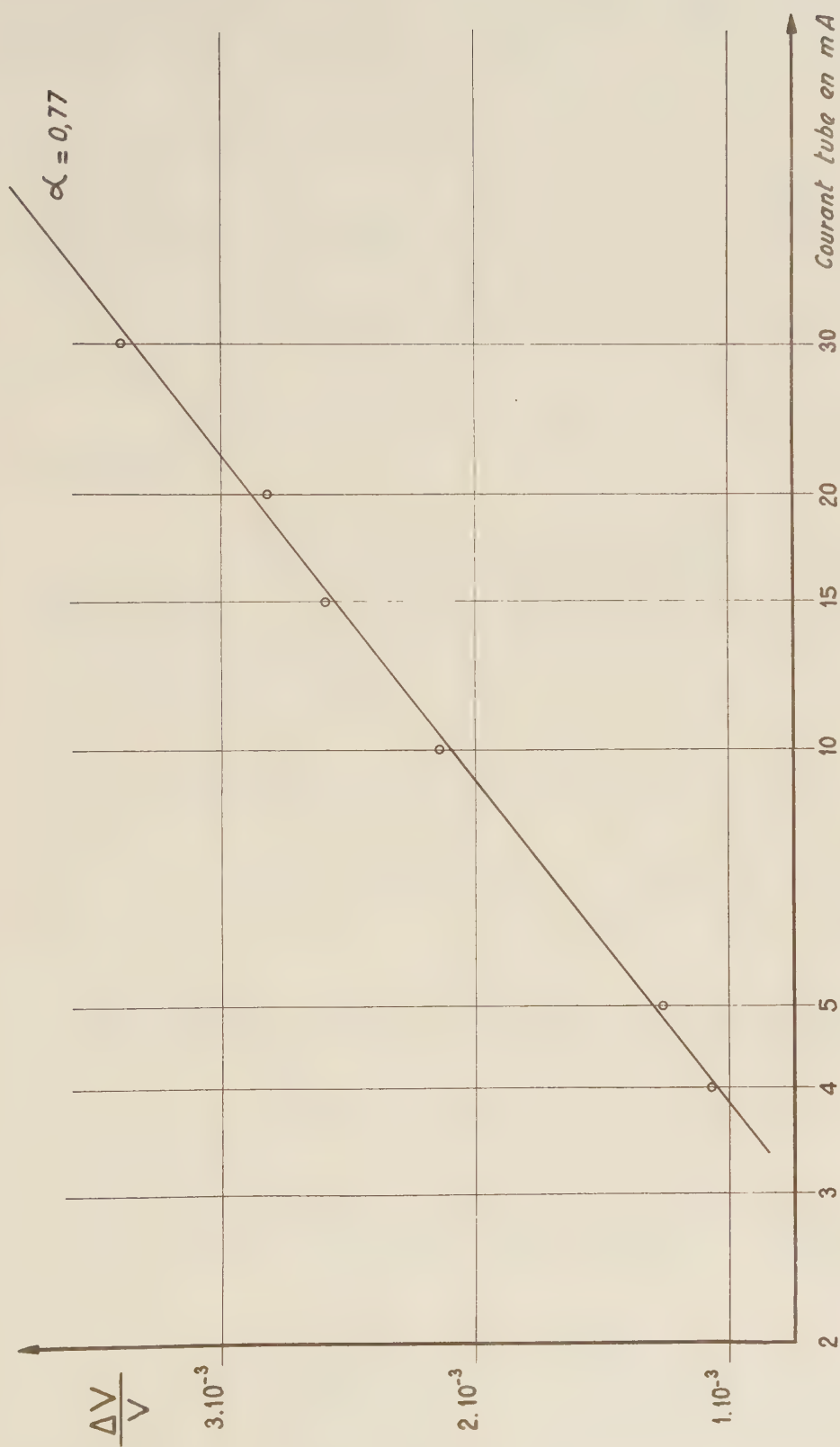


FIGURE 8
*Vitesse de polymérisation de l'acrylonitrile
 en fonction de l'intensité des rayons X*

Puisque l'effet observé varie comme $1^{0,8}$ environ, la sensibilité de la méthode croît quand l'intensité reçue diminue. Ainsi, pour une intensité de 5r/mn, $\Delta h = 1 \text{ mm}$ correspondrait à un temps d'irradiation d'environ 6 mn soit à une sensibilité de 30 r.

Enfin si on a recours à une solution aqueuse 1 M, la sensibilité atteinte est de l'ordre de 5 r.

Précision : 1) Les erreurs accidentelles proviennent essentiellement d'une légère condensation du monomère sur les parois du tube qui surmonte le capillaire et d'une uniformisation insuffisante de la température. Les erreurs de lecture proprement dites sont négligeables.

2) une purification insuffisante du monomère introduit une erreur systématique dans la pente de la courbe d'étalonnage.

Après la technique décrite plus haut de purification du monomère et de remplissage des ampoules, la précision atteinte est comprise entre 5 et 10%.

4°) Effet de la fréquence du rayonnement.

Lea (3) et Gray (44) ont déjà souligné qu'un changement de fréquence des RX de 0,15 à 0,8 Å ne faisait pas varier l'énergie moyenne des électrons secondaires de plus de 10% : en effet, au fur et à mesure que la longueur d'onde décroît dans ce domaine, les électrons de recul, moins énergiques deviennent plus nombreux tandis que la proportion des photoélectrons, plus énergiques, diminue.

Aussi était-il peu intéressant de faire varier la fréquence en filtrant dans le domaine X usuel et nous avons comparé les sensibilités relatives obtenues par irradiation aux rayons X et γ (41).

La comparaison montre que le styrolène, le méthacrylate de méthyle et l'acétate de vinyle présentent les mêmes sensibilités relatives aux rayons X et aux rayons γ , seul l'acrylonitrile semble faire exception.

Cependant cette divergence apparente n'est pas un effet de longueur d'onde mais provient de différences d'intensités : le débit des rayons x est environ 20 fois supérieur à celui des rayons γ utilisés.

C. CRITIQUE DE LA METHODE DE POLYMERISATION, OXYDATION, RADIOCHIMIQUE DU SULFATE DE FER.

En conclusion, le rendement radiochimique des polymérisations étudiées est indépendant du pH, de la concentration en polymère et en monomère jusqu'à des degrés de conversions élevés, et de la fréquence du rayonnement.

Bien que le coefficient de température ne soit pas nul, la vitesse de réaction n'est pas affectée de façon critique par une variation de température entre 18 et 25°C. Si l'énergie d'activation de la réaction est de 5 kcal. la vitesse globale est 1,2 fois plus rapide à 25°C qu'à 18°.

(44) GRAY, Brit. J. Radiol. Suppl. 1947, 1, P. 7.

La sensibilité obtenue avec l'acrylonitrile pur est de l'ordre de 50 r, et peut tomber à 5 r environ si on fait appel à une solution aqueuse d'acrylonitrile. Aussi, la réaction est-elle l'une des plus sensibles qui aient été suggérées (45) (25). Cependant des traces d'impuretés peuvent agir comme catalyseurs positifs ou négatifs et la loi en I^α ($0 < \alpha < 1$) complique l'application pratique de la méthode.

Le dosimètre chimique dont l'usage tend actuellement à se généraliser est le sulfate ferreux en solution sulfurique 0,8 N (34) (23).

Les ions ferreux sont oxydés par les radicaux oxhydryles :



et, en présence d'air, par HO_2 et H_2O_2 également :



Le rendement d'oxydation est affecté par des impuretés organiques et n'est indépendant de la concentration en O_2 et en Fe^{++} qu'au dessous d'une certaine valeur critique. Ces restrictions - ainsi que la difficulté de mesurer avec précision la valeur absolue de l'énergie absorbée - sont probablement à l'origine de la dispersion des valeurs observées pour le rendement qui varient entre 15,5 et 21,1.

Cependant, un examen critique récent (32) des résultats obtenus, assigne à $G_{\text{Fe}^{++} \longrightarrow \text{Fe}^{+++}}^*$ une valeur égale à $15,8 \pm 0,5$.

Ce rendement est indépendant de l'intensité du rayonnement entre 1 et 10^5 r/mn et de la fréquence, entre les γ du ^{60}Co et des rayons X de 100 KV.

La concentration en ions ferriques est facile à mesurer au spectrophotomètre et on peut déceler jusqu'à 10^{-5} M de Fe^{+++} . Mais comme on ne forme que $19,7 \mu\text{M/l}$ pour une dose de 1000 r (23), la méthode n'est pas applicable à l'estimation de doses faibles. La sensibilité limite est d'environ 500 r.

(*) En chimie des radiations, on représente par G le rendement des réactions, exprimés en nombre de molécules transformées par 100 eV d'énergie absorbée.

(45) TAPLIN, DOUGLAS, U.S.A.E.C. Report N° UCLA 38-1949 - Radiology, 1951, 56, 577

LA POLYMERISATION RADIOCHIMIQUE DE L'ACRYLONITRILE
EN MILIEU SOLVANT OU PRECIPITANT

Quand nous avons commencé notre étude, l'acrylonitrile était le monomère fabriqué commercialement dont la solubilité en milieu aqueux était la plus forte. Le polyacrylonitrile formé est cependant insoluble dans le monomère et dans l'eau, ce qui a pour effet de perturber le déroulement de la réaction. Avant de transposer les résultats relatifs à l'acrylonitrile dans le domaine de la chimie des radiations, il nous a fallu donc élucider la nature et les conséquences des perturbations apportées par la précipitation du polymère.

Les nombreuses recherches consacrées aux polymérisations en phase hétérogène ne permettent de dégager que quelques caractéristiques communes aux systèmes précipitants étudiés.

Sur la polymérisation de l'acrylonitrile, les quelques travaux publiés n'aboutissent pas non plus à des conclusions cohérentes.

Bamford et coll. (46 a, b, c, d,) pour un amorçage par catalyseur ou par photolyse, observent une vitesse de réaction qui augmente avec le temps jusqu'à un taux de conversion de l'ordre de 20 %. Ils notent que le polymère préparé à une température θ et apparemment inactif peut être "ranimé" si on le porte à une température supérieure à θ et agir comme initiateur de polymérisation. Ils en concluent que les extrémités actives des chaînes peuvent être piégées (phénomène dit "d'occlusion") ce qui aurait pour effet d'abaisser la vitesse de propagation et encore plus celle de terminaison. Bien que cette interprétation aboutisse à un état non stationnaire les auteurs écrivent le schéma habituel de réaction avec état stationnaire.

Après nos premières publications, Berstein et al. (47) ont repris l'étude de la radiopolymérisation de l'acrylonitrile appliquée à la dosimétrie, sans s'attacher aux perturbations apportées par le polymère précipité. Ils suggèrent néanmoins, sans le développer, un nouveau schéma cinétique qui, par rapport au schéma usuel contient un terme supplémentaire de terminaison monomoléculaire pour rendre compte du mécanisme d'occlusion.

Thomas et Pellon (48), pour un amorçage par catalyseur obtiennent contrairement à Bamford et Jenkins, des vitesses de réaction constantes à partir de 1-2 %, de conversion. Ils étudient en détail la loi de dépendance de la vitesse globale avec la concentration en catalyseur et, en développant le schéma écrit par Berstein et al, aboutissent à une équation qui ne cadre pas avec les résultats expérimentaux.

(46) a BAMFORD, BARB, JENKINS, Nature, 1952, 169, 1044

b BAMFORD, JENKINS, Proc. Roy. Soc. A. 1953, 216, 515

c BAMFORD, JENKINS, Proc. Roy. Soc. A. 1955, 228, 220

d BAMFORD, JENKINS, INGRAM, SYMONS, NATURE, 1955, 175, 894

(47) BERSTEIN et al. J. Chem. Phys. 1953, 21, 1303

(48) THOMAS et PELLON. J. Polym. Sci. 1954, 13, 329

Nous avons entrepris une étude systématique des particularités de la réaction qui semblent liées à la précipitation du polymère. Nous décrirons d'abord nos observations relatives à la polymérisation par rayons γ de l'acrylonitrile pur (AN), puis en présence de diméthylformamide (DMF) qui est un solvant du polymère, en comparant au fur et à mesure nos résultats avec ceux des autres auteurs.

Nous analyserons ensuite dans quelle mesure les différentes interprétations qualitatives ou quantitatives proposées peuvent traduire les divers résultats expérimentaux.

A. POLYMERISATION DE L'ACRYLONITRILE PUR (POLYMERISATION "EN MASSE")

D'après nos observations, la polymérisation de l'AN se différencie des polymérisations homogènes par trois particularités essentielles : une période d'accélération initiale, une relation "anormale" (*) entre la vitesse globale et la vitesse d'amorçage, et des post-effets très notables.

1) Période d'accélération initiale ou "d'induction"

La variation en fonction du temps du degré de conversion ΔM , M_0 exprimé en poids de polymère formé pour 100 g. de monomère initial est représentée pour de faibles taux de conversion sur la fig. 9. Avant d'atteindre une vitesse constante la réaction est accélérée jusqu'à des taux de conversion de 1 - 2 % environ.

Cette accélération initiale n'est pas due à la consommation progressive d'un retardeur $-O_2$ par exemple - car des accélérations analogues se manifestent à nouveau après des interruptions de l'irradiation au cours de la période stationnaire S. Les parties pointillées de la courbe 7 représentent ces périodes d'induction successives.

Si on prolonge jusqu'à l'axe des temps la partie linéaire des courbes $\Delta M/M = f(t)$ obtenues à différentes intensités, les temps t_1 ainsi déterminés semblent varier comme l'inverse de l'intensité du rayonnement, au moins aux faibles intensités (courbe A - fig. 10). Aux intensités fortes, les périodes d'induction sont très brèves et il est difficile de les différencier de périodes d'inhibition éventuelles dues à des traces de O_2 .

Cependant la pente de $\log t_1 = f(\log I)$ paraît beaucoup plus faible et correspondrait à une variation en $I^{-0,1}$.

2) Variation de la vitesse globale et des masses moléculaires avec l'intensité du rayonnement.

a) Nous considérerons les vitesses relatives à la partie linéaire de la courbe de conversion.

Les valeurs des vitesses globales ainsi définies, observées aux différentes intensités, sont rassemblées dans le tableau IV et leur variation en fonction de I est représentée en coordonnées logarithmiques par la courbe B (fig. 10).

(*) cf. p. 32.

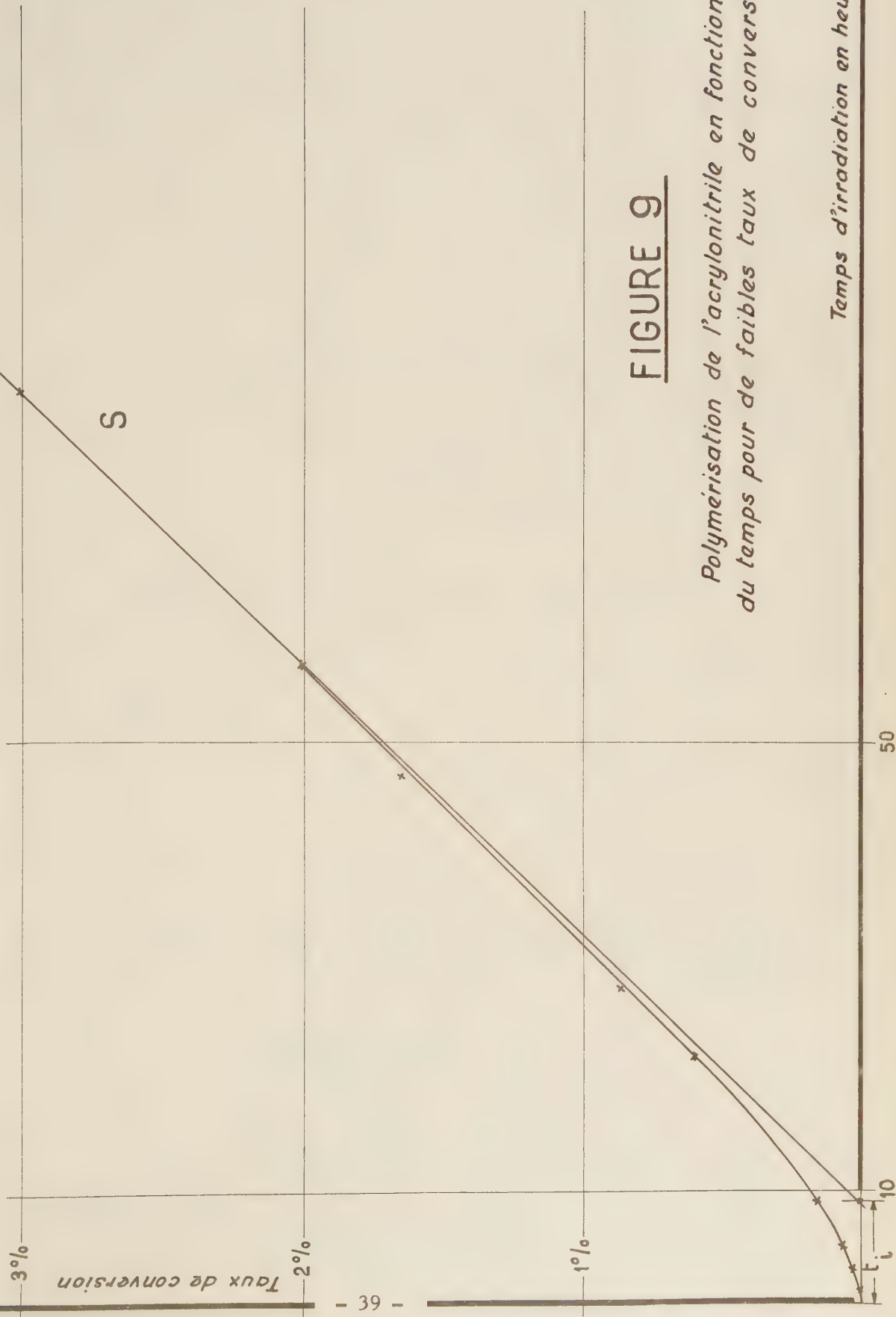


FIGURE 9

*Polymerisation de l'acrylonitrile en fonction
du temps pour de faibles taux de conversion*

Temps d'irradiation en heures

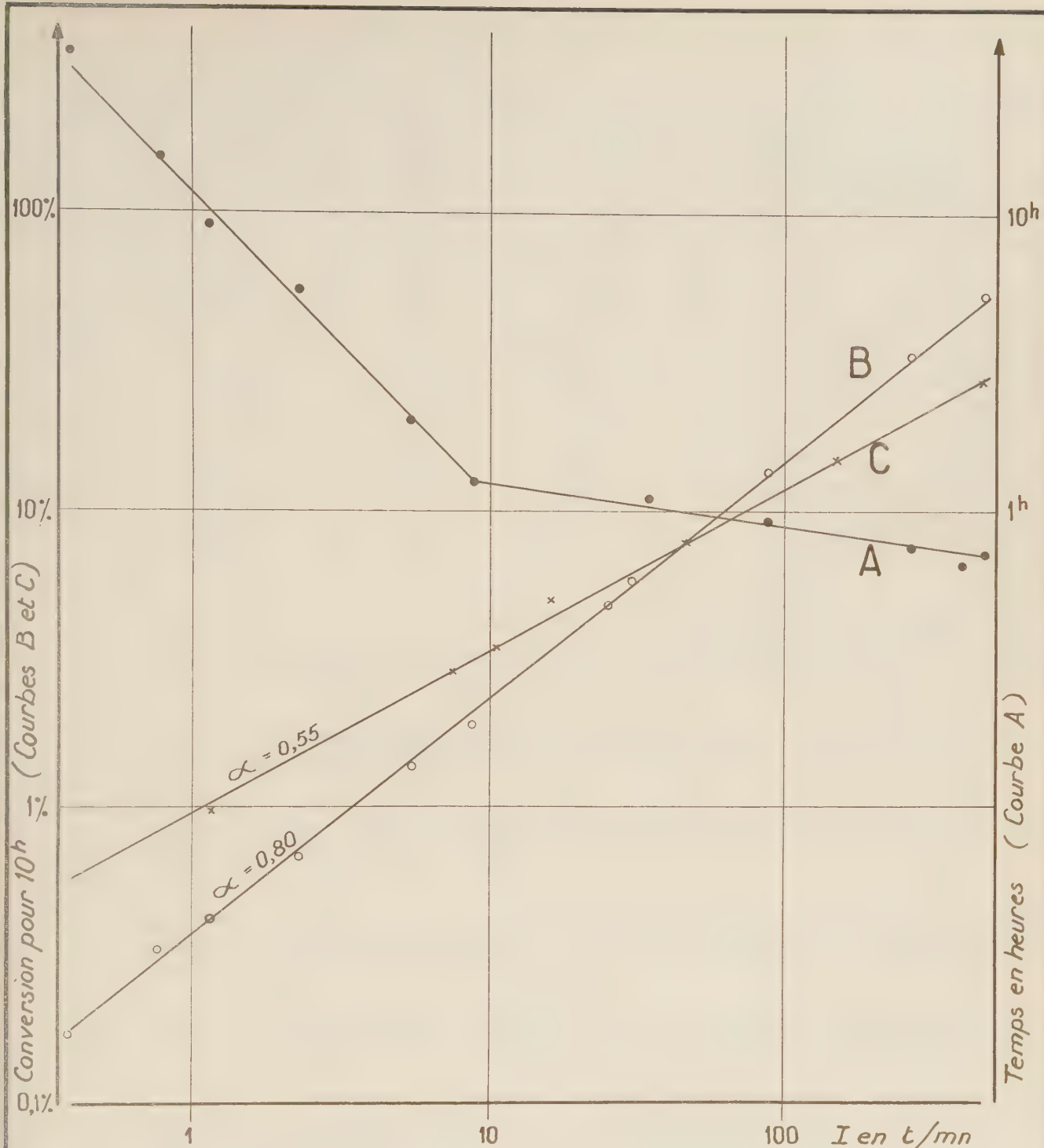


FIGURE 10

VARIATION AVEC
L'INTENSITÉ I DU
RAYONNEMENT

{ du temps t_i
 de la vitesse stationnaire pour
 l'AN pur
 de la vitesse stationnaire
 pour le mélange AN 30 m %
 DMF 70 m %

courbe A

courbe B

courbe C

I en r/mn	V _G en %/10h	V _G ²	I/V _G ²	V _G ⁻¹
0,39	0,17	0,0289	13,5	5,88
0,78	0,33	0,109	7,15	3,03
1,15	0,42	0,176	6,52	2,38
2,3	0,67	0,449	5,12	1,493
5,45	1,375	1,89	2,88	0,728
8,85	1,9	3,61	2,45	0,526
30,4	5,9	34,8	0,874	0,169
88,5	13,8	190,5	0,464	0,0725
271	33,5	1155	0,235	0,0294
485	54,0	2915	0,1665	0,0185

Tableau IV : Vitesses globales observées à différentes intensités de rayonnement

N.B. Les valeurs portées dans les colonnes 3, 4, et 5 seront utilisées au cours de la discussion.

On voit que la courbe B est une droite de pente $\alpha = 0.8$. Si l'on considère les vitesses initiales et leur variation avec l'intensité, on trouve $\alpha = 0,79$.

Cet écart n'est pas significatif mais du même ordre que l'incertitude dans la détermination de la pente. Dans le domaine d'intensités exploré, on ne note pas de variation de α .

Thomas et Pellon (48) trouvent aussi pour un amorçage par l'azo-bis-iso-butyronitrile $\alpha = 0,82$ et par le peroxyde de benzoyle $\alpha = 0,75$

Berstein et al. (47) qui ont défini leur vitesse de réaction comme un degré de conversion atteint pour une dose donnée, n'évaluent pas α , mais la courbe publiée fournit une valeur d'environ 0,7 pour un amorçage par rayons γ .

Une valeur comprise entre 0,7 et 0,8 semble donc générale, indépendante du degré d'avancement de la réaction, du mode et de la vitesse d'amorçage. On peut en conclure que la vitesse globale est liée à la vitesse d'amorçage par une loi de la forme :

$$V_G = K V_a^\alpha \quad \text{avec} \quad 0,7 < \alpha < 0,8 \quad (32)$$

Nous verrons au cours de la discussion comment il est possible d'interpréter une telle relation.

b) Masses moléculaires et constante de transfert. Les masses moléculaires moyennes en nombre ont été calculées à partir des indices de viscosités limites mesurés et de la relation établie par Onyon (27)

Le tableau V rassemble les valeurs des différentes intensités employées et les résultats correspondants pour les viscosités, les masses moléculaires $\bar{M}_n$ et l'inverse des degrés de polymérisation $1/\bar{DP}$.

On sait que s'il se produit une réaction de transfert d'atome entre une chaîne croissante et le monomère :



avec une constante de vitesse K_{tr} , l'inverse du degré de polymérisation $\bar{DP}$ peut s'écrire :

$$1/\bar{DP} = 1/\bar{DP}_0 + K_{tr}/K_p$$

$\bar{DP}_0$ désignant le degré moyen de polymérisation qu'on obtiendrait en absence de transfert. On appelle constante de transfert C_{tr} le rapport K_{tr}/K_p .

Quel que soit le schéma cinétique susceptible de rendre compte de la polymérisation de l'acrylonitrile, $\bar{DP}_0$ est égal, par définition, au rapport V_G/V_a de la vitesse globale à la vitesse d'amorçage, soit pour une polymérisation par rayonnement V_G/GI .

Comme V_G est proportionnel à $I^{0,8}$, $1/\bar{DP}$ doit être proportionnel à $I^{0,2}$ et $1/\bar{DP}_0$ doit être une fonction linéaire de $I^{0,2}$. L'extrapolation à $I = 0$ de la droite correspondante permet alors l'évaluation de la constante de transfert de l'acrylonitrile.

Expérimentalement, nous avons trouvé qu'effectivement la variation de $1/\bar{DP}$ est linéaire en $I^{0,2}$ (fig. 11).

La constante de transfert est estimée à $1,8 \cdot 10^{-5}$. C'est en utilisant cette constante que nous avons calculé les degrés de polymérisation $\bar{DP}_0$ et les masses moléculaires $\bar{M}_0$ qu'on observerait en absence de transfert (tableau IV et fig. 12). Les valeurs de $\bar{M}_0$ nous seront nécessaires au Chapitre V.

La valeur $C_{tr} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ relative à 20°C est du même ordre de grandeur que la constante déterminée par Das et al. (49). Ces auteurs trouvent en effet pour la polymérisation de l'acrylonitrile à 60°C, catalysée

(49) DAS, CHATTERJEE, PALIT, Proc. Roy. Soc. A. 1955, 227, 252.

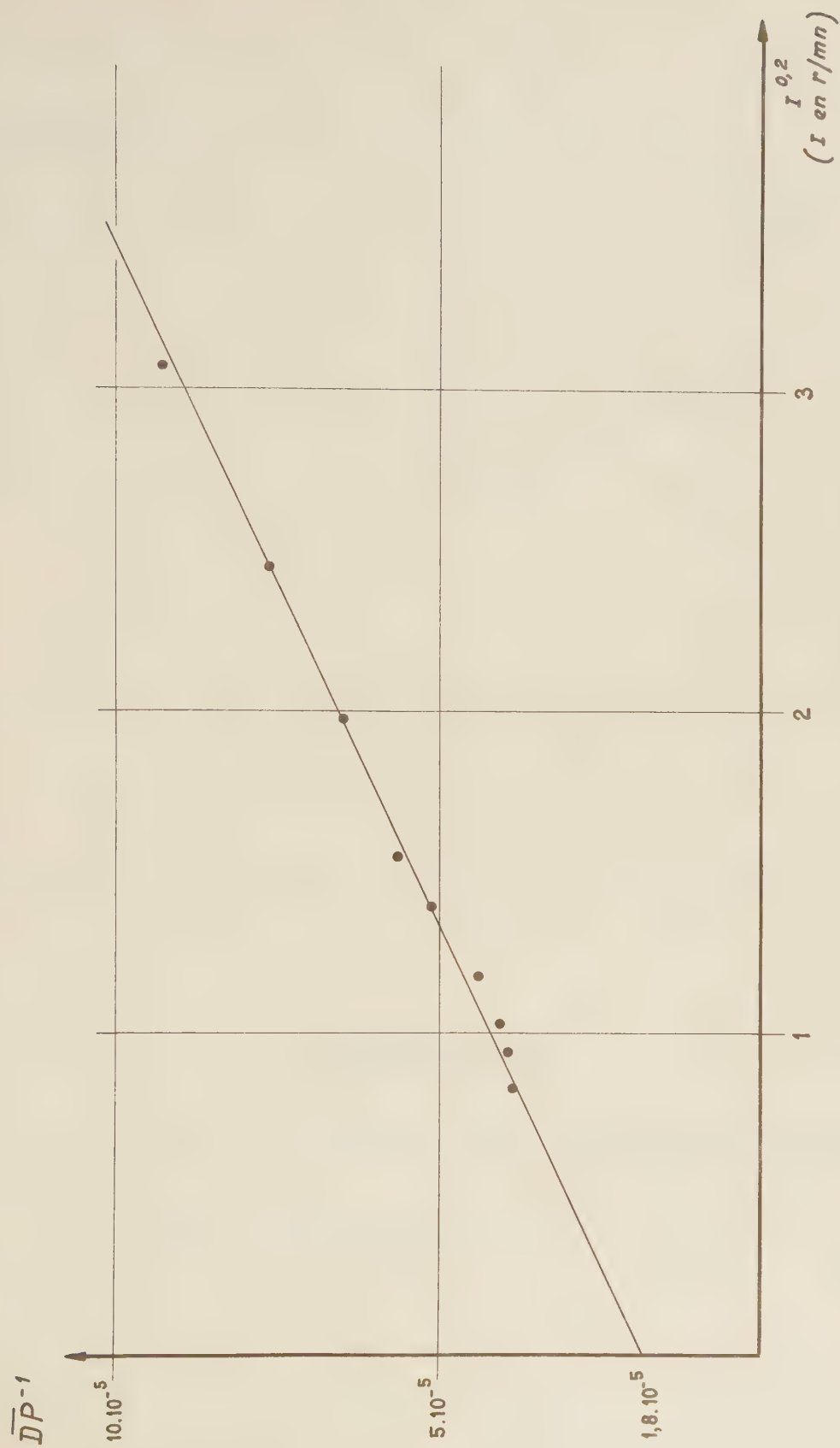


FIGURE 11

Constante de transfert de l'acrylonitrile

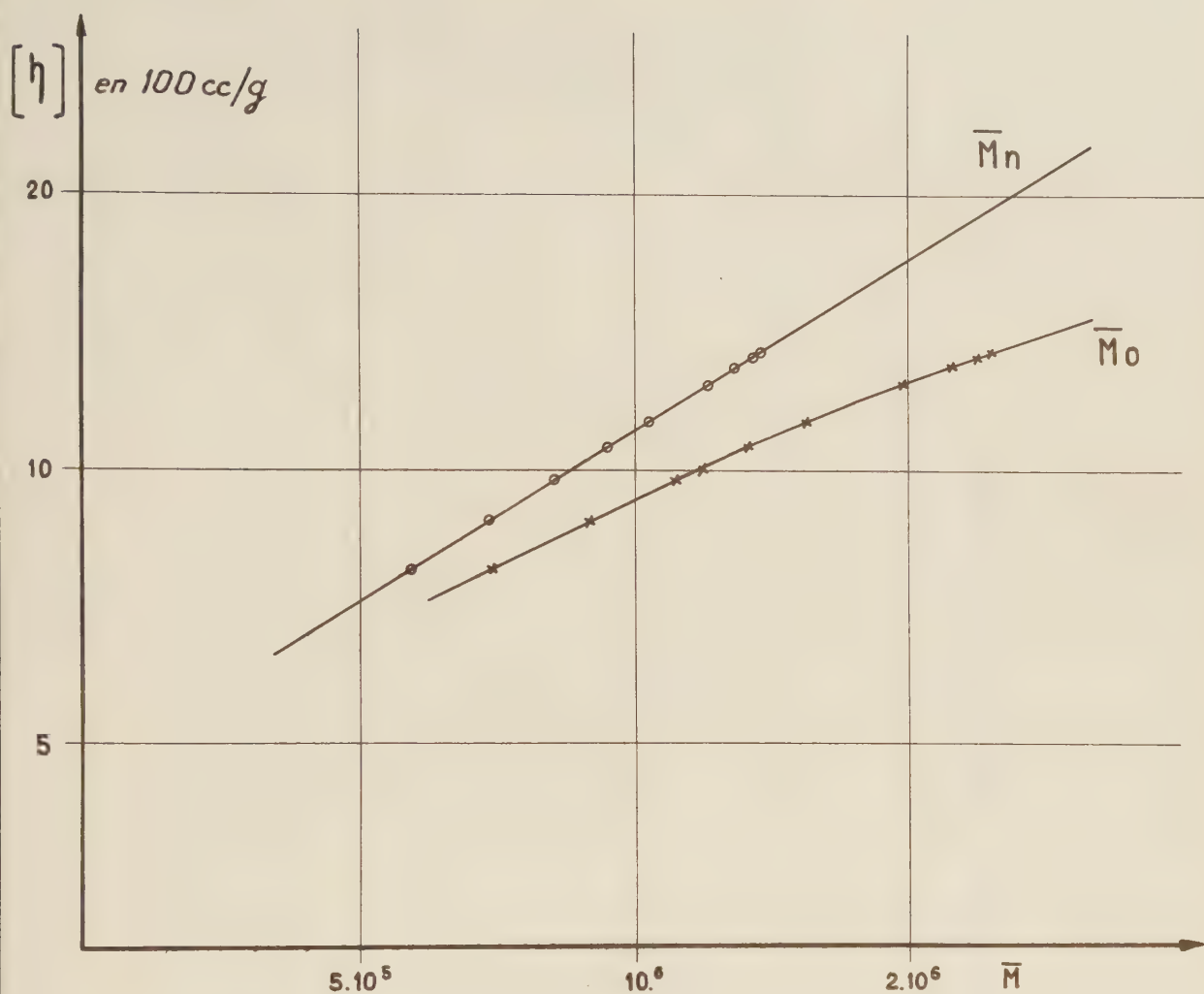


FIGURE 12

Masses moléculaires des polyacrylonitriles obtenus à différentes intensités

$\bar{M}_n$: Masses moléculaires déduites de la relation (35)

$\bar{M}_0$: Masses moléculaires en absence de transfert

T A B L E A U V

$I_{r/m}$	$I^{0,2}$	$[\eta]$	M_n	$1/DP$	$1/DP_0$	M_0
0,39	0,828	13,5	$13,72 \cdot 10^5$	$3,865 \cdot 10^{-5}$	$2,165 \cdot 10^{-5}$	$2,45 \cdot 10^6$
0,78	0,95	13,35	13,48.--	3,93.--	2,23.--	2,375--
1,15	1,03	13,0	12,9.--	4,085.--	2,385.--	2,22.--
2,3	1,18	12,45	12,05.--	4,4.--	2,7.--	1,96.--
5,45	1,40	11,3	10,33.--	5,13.--	3,43.--	1,545--
8,85	1,55	10,6	9,32.--	5,685.--	3,985.--	1,33.--
30,4	1,98	9,75	8,15.--	6,51.--	4,81.--	$1,1 \cdot 10^5$
88,5	2,45	8,8	6,92.--	7,66.--	5,96.--	8,91. 10^5
271	3,07	7,8	5,70.--	9,30.--	7,60.--	6,98.--

MASSES MOLECULAIRES MOYENNES, AVEC ET SANS TRANSFERT,

POUR DIFFERENTES INTENSITES DE RAYONNEMENT

par l'azo-bis-iso-butyronitrile, $C_{tr} = 2,6 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{Or : } C_{tr} = K e^{-\frac{1}{RT} (E_{tr}^\ddagger - E_p^\ddagger)}$$

Si C_{tr} augmente avec la température, cela implique que l'énergie d'activation de la réaction de transfert est supérieure à celle de la propagation, ce qui est le cas général.

Aux deux températures T_1 et T_2 correspondent les deux valeurs C_{tr_1} et C_{tr_2} . On en déduit, si $\Delta E = E_{tr}^\ddagger - E_p^\ddagger$:

$$\log_e \frac{C_{tr_1}}{C_{tr_2}} = \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} T_1 = 60^\circ\text{C} \\ T_2 = 20^\circ\text{C} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} C_{tr_1} = 2,6 \cdot 10^{-5} \\ C_{tr_2} = 1,8 \cdot 10^{-5} \end{array} \right. \left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} T_1 = 60^\circ\text{C} \\ T_2 = 20^\circ\text{C} \end{array} \right.}} \right\} \text{ On calcule que :}$$

$$\log_e 1,445 = \frac{\Delta E_{\text{cal}}}{1,98} \times 0,41 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{D'où l'on tire : } E_{tr} = E_p + 1,8$$

Ce chiffre paraît un peu faible mais n'est pas déraisonnable.

La constante de transfert représente la probabilité pour qu'une chaîne croissante se stabilise par une réaction de transfert plutôt que de continuer à croître par addition de monomère. Dire que C_{tr} est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$ alors que la masse moléculaire est de l'ordre de 10^5 , signifie qu'il y a environ deux transferts de chaînes par chaîne cinétique.

3) Postpolymérisation

Quand on arrête l'irradiation, l'expérience montre que la polymérisation se poursuit avec une vitesse qui décroît au cours du temps. Ce post-effet semble lié à une durée de vie anormalement longue des chaînes actives, qui proviendrait elle-même d'une réaction de terminaison très lente.

Bien qu'elle puisse apporter des informations déterminantes sur le processus de la polymérisation, la post-polymérisation n'a été que peu étudiée jusqu'à présent pour la double raison

- que, pour la plupart des systèmes la durée de vie des radicaux macromoléculaires est de l'ordre de quelques secondes ou fractions de seconde,
- que le phénomène n'est pas observable si la polymérisation est amorcée par la décomposition d'un catalyseur.

Dans le cas particulier de l'acrylonitrile, les seuls résultats acquis sont les observations de Bamford et Jenkins, selon lesquelles l'importance du post-effet dépend du taux de conversion atteint au cours de la photopolymérisation antérieure.

Ces résultats sont cependant trop limités pour qu'il soit possible d'établir des lois de dépendance de la vitesse du post-effet en fonction des différents paramètres de la réaction.

C'est pourquoi nous avons voulu étudier :

- a) la variation du taux de conversion pendant le post-effet en fonction du temps ;
- b) la variation de la vitesse initiale de la post-polymérisation ($V_{o\text{ pp}}$) avec la quantité de polymère formé par radiopolymérisation ;
- c) la variation de ($V_{o\text{ pp}}$) avec l'intensité du rayonnement utilisé au cours de la période d'irradiation.

Toutes les expériences, irradiations et mesures de post-effet, ont été conduites à 20°C.

a) La vitesse de postpolymérisation décroît au cours du temps comme le montre la figure 13 (radiopolymérisation conduite à 5,45 r/mn et arrêtée à 6% de conversion).

Sur cet exemple, on peut voir que la postpolymérisation est très importante: alors que pendant la radiopolymérisation 0,15% de monomère sont convertis en une heure, la même quantité de polymère est formée dans les trois premières heures de post-effet.

b) Une diminution de la vitesse de terminaison avec l'avancement de la radiopolymérisation telle que la suppose Bamford (46) devrait se traduire par une augmentation du nombre de centres actifs donc de la vitesse initiale de postpolymérisation qui doit lui être proportionnelle.

L'étude de ($V_{o\text{ pp}}$) en fonction du degré de conversion de la radiopolymérisation a été conduite pour des intensités de rayonnement de 5,45 et de 210 r/mn.

I = 5,45 r/mn. Le post-effet a été suivi dans le thermostat habituel, si bien que la première mesure ne pouvait être enregistrée qu'après atteinte de l'équilibre thermique, 10 minutes environ après l'arrêt de l'irradiation.

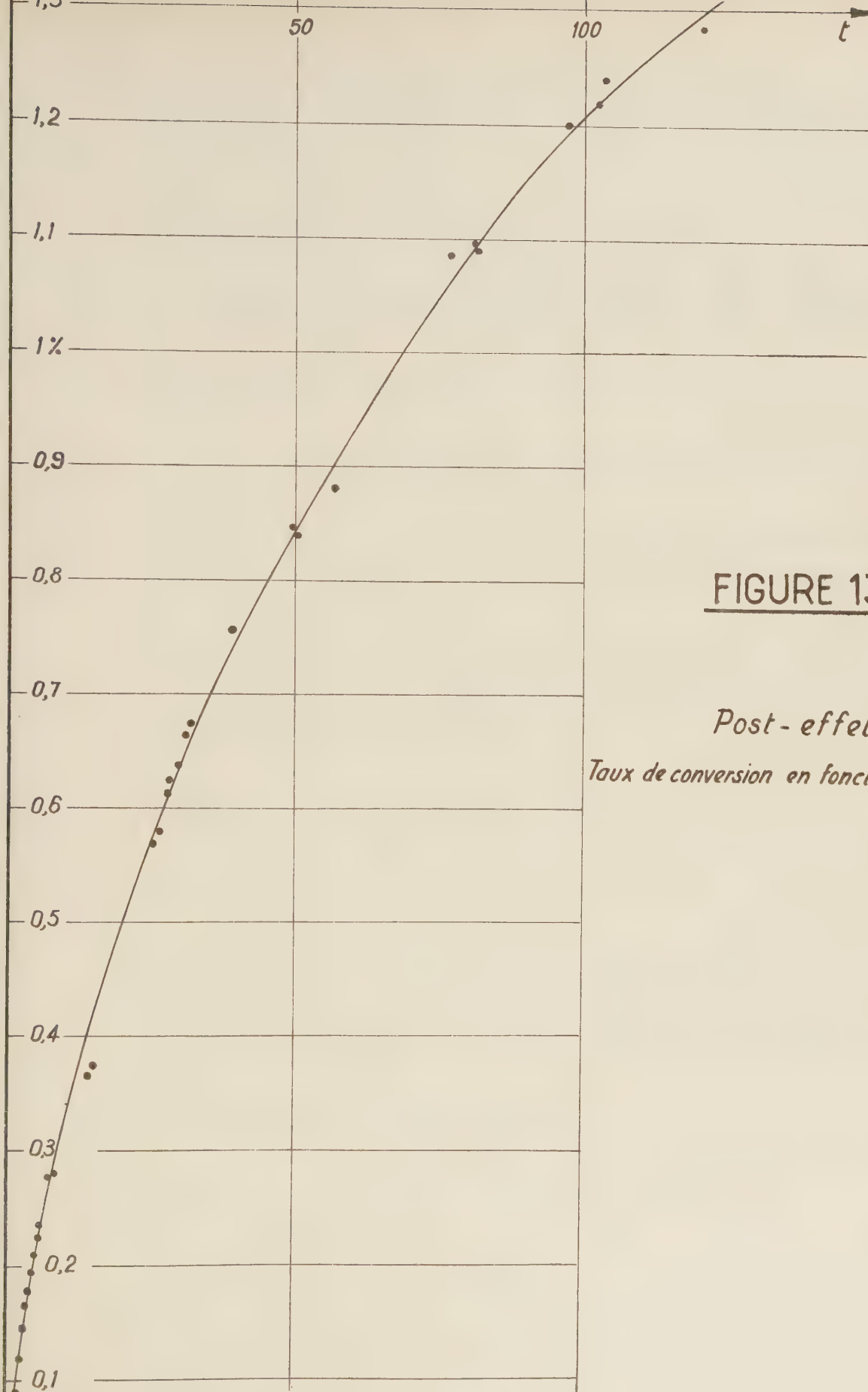


FIGURE 13

Post - effet

Taux de conversion en fonction du temps

La figure 14 représente la variation en fonction du temps du taux de conversion de la post-polymérisation, pour des degrés de radiopolymérisation de 2, 4, 6 et 8 %.

On peut constater :

- 1) la constance de la vitesse initiale ;
- 2) l'augmentation du taux de conversion pour un temps donné avec la quantité de polymère formé au cours de l'irradiation. Cette fonction croissante n'est pas simple et varie avec le temps envisagé.

$I = 210 \text{ r/mn}$. Les radiopolymérisations ont été arrêtées à 6 - 10 - 14,5 - 18,5 %.

Les post-polymérisations correspondantes sont données par la figure 15. De même qu'à 5 r/mn, on note :

- que la vitesse initiale ne dépend pas du taux de radio-conversion.
 - mais que la quantité de polymère formé au cours du post-effet augmente avec la radio-conversion.
- c) Les vitesses initiales de post-polymérisation déterminées pour $I = 7,40, 210$ et 350 r/mn sont équivalentes aux vitesses stationnaires de la radio-polymérisation, c'est-à-dire que, comme celles-ci, elles varient selon la relation (32).

Schémas cinétiques de post-polymérisation

Relativement à la polymérisation, le mécanisme du post-effet est simplifié du fait qu'il n'existe plus d'amorçage et pas de terminaison possible par radicaux primaires.

Seules subsistent les réactions de propagation, de transfert et de terminaison, soit par recombinaison mutuelle des chaînes, soit par une réaction monomoléculaire d'occlusion, soit par une réaction bimoléculaire des chaînes croissantes et des radicaux $M^{\bullet}$ issus du transfert avec le monomère. Nous allons examiner successivement chacun de ces mécanismes et leur combinaison.

I. Terminaison mutuelle des chaînes

Avec les notations explicitées plus haut la variation avec le temps du nombre de chaînes croissantes s'écrit : (10)

$$-\frac{d [RM^{\bullet}]}{dt} = K_t [RM^{\bullet}]^2$$

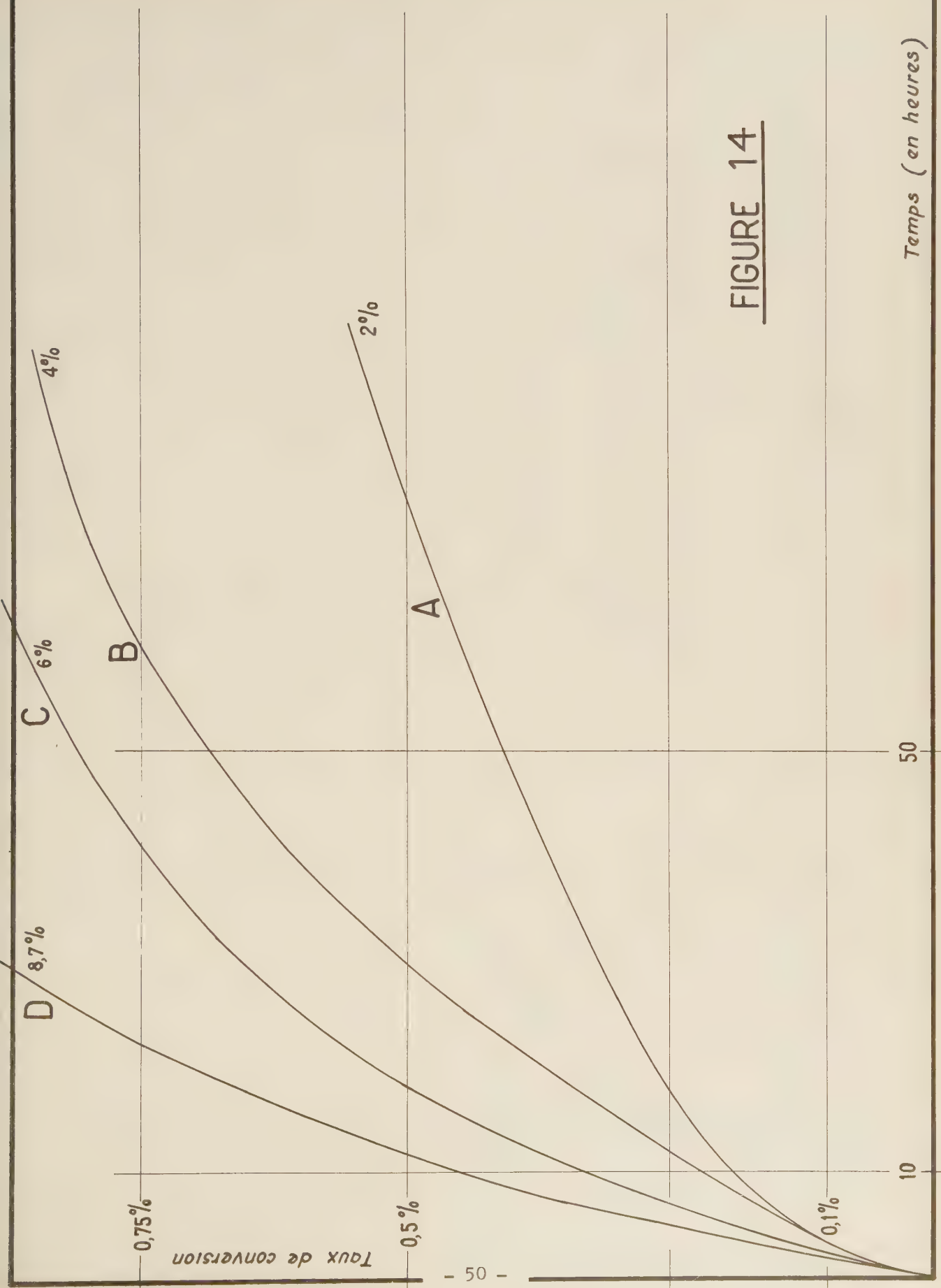


FIGURE 14

Temps (en heures)

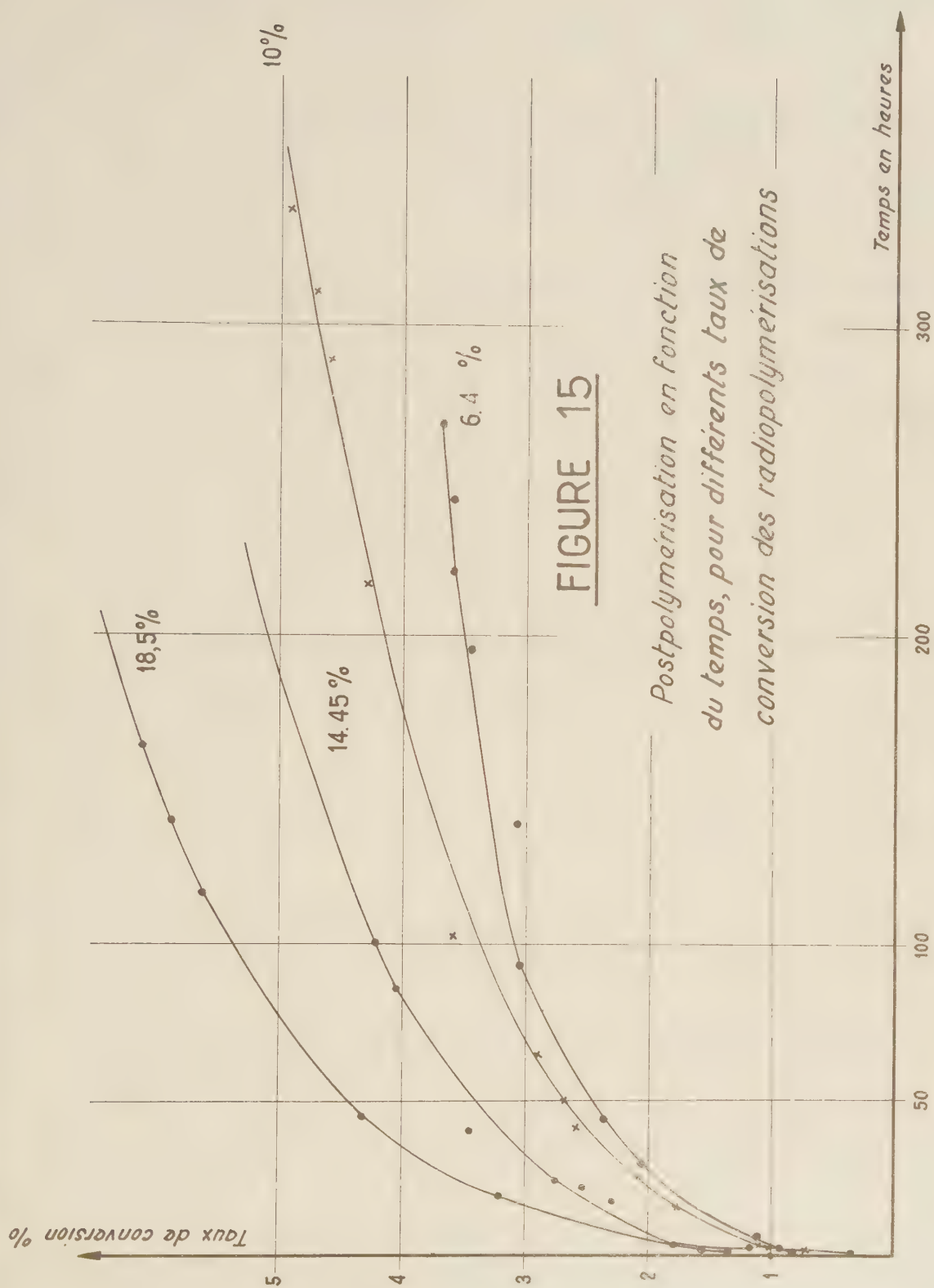


FIGURE 15

*Postpolymérisation en fonction
du temps, pour différents taux de
conversion des radiopolymérisations*

d'où
$$[RM^\bullet] = \frac{[RM^\bullet]_0}{1 + K_t [RM^\bullet]_0 t}$$
 $[RM^\bullet]_0$: nombre de chaînes croissantes à l'arrêt de l'irradiation.

La vitesse globale de post-polymérisation a pour expression :

$$(v_G)_{pp} = - \frac{dM}{dt} = K_p [RM^\bullet] [M] = \frac{K_p [RM^\bullet]_0 [M]}{1 + K_t [RM^\bullet]_0 t} = \frac{v_s}{1 + K_t [RM^\bullet]_0 t}$$

c'est à dire que, entre la vitesse de post-polymérisation et la vitesse stationnaire de radio-polymérisation, on a la relation :

$$(v_G)_{pp}^{-1} = v_s^{-1} + \frac{K_t}{K_p [M]} t$$

La conversion $\Delta M/M$ s'exprime par :

$$\frac{\Delta M}{M} = \int_0^t \frac{K_p [RM^\bullet]_0}{1 + [RM^\bullet]_0 K_t t} dt$$

soit, si on considère en première approximation $[M]$ comme constant :

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{K_p}{K_t} \log (1 + [RM^\bullet]_0 K_t t)$$

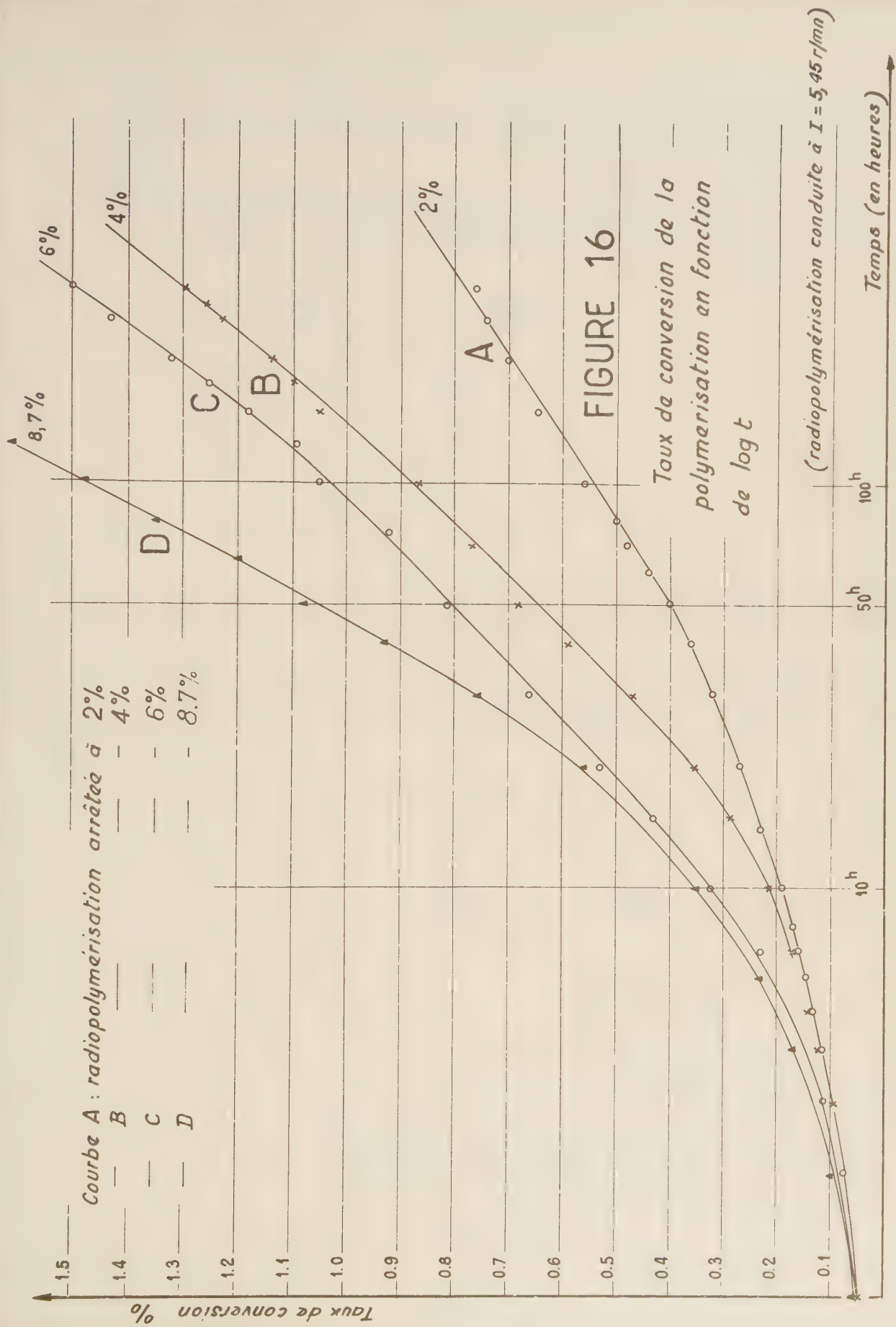
Pour des temps suffisamment longs où 1 peut être négligé devant $[RM^\bullet]_0 K_t t$:

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{K_p}{K_t} \log ([RM^\bullet]_0 K_t t) \quad (33)$$

Pour t grand, le degré de conversion devrait donc être une fonction linéaire de $\log t$.

Les post-effets consécutifs aux irradiations conduites à 5,45 r/mn sont transcrits sur la figure 16 sous la forme : $\frac{\Delta M}{M} = f(\log t)$

on voit que le taux de conversion semble effectivement tendre vers une fonction linéaire de $\log t$. Cependant l'observation d'une vitesse constante pendant la radio-polymérisation et l'expression (33) devraient conduire à une courbe unique, indépendante du taux de radio-conversion. En fait les



pentés K_p/K_t des parties linéaires A, B, C, D croissent avec la radio-conversion. Il ne semble donc pas qu'un mécanisme de terminaison mutuelle des chaînes, sous la forme simple envisagée, puisse traduire les résultats observés.

II. Terminaison monomoléculaire par occlusion

On peut écrire :

$$-\frac{d [RM^*]}{dt} = K_t [RM^*]$$

$$\text{d'où : } [RM^*] = [RM^*]_0 e^{-K_t t}$$

$$(V_g)_{pp} = V_s \cdot e^{-K_t t}$$

$$\ln (V_g)_{pp} = \ln V_s - K_t t$$

Si un tel mécanisme de terminaison a lieu, le logarithme népérien de la vitesse de postpolymérisation est donc une fonction linéaire du temps.

La représentation de nos résultats sous la forme $\ln (V_g)_{pp} = f(t)$ n'est pas une droite, si bien que la réaction de terminaison ne semble pas être non plus une terminaison monomoléculaire pure.

III. Combinaisons des terminaisons I et II.

La disparition des chaînes actives s'écrit :

$$\frac{d [RM^*]}{dt} = -K_t [RM^*]^2 - K'_t [RM^*]$$

soit, en posant $[RM^*] = x$

$$\frac{dx}{x(K_t x + K'_t)} = -dt$$

il vient alors :

$$-\frac{1}{K'_t} \log \frac{K_t x + K'_t}{\gamma x} = -t \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{K_t x_0 + K'_t}{x_0}$$

d'où l'on tire :

$$\frac{K_t x + K'_t}{x} = \gamma e^{K'_t t}$$

$$x = \frac{K'_t}{-K_t + \gamma e^{K'_t t}} \quad \text{et} \quad v_G = \frac{K_P K'_t [M]}{-K_t + \gamma e^{K'_t t}}$$

En négligeant la variation de concentration du monomère, le taux de conversion s'obtient par l'intégration :

$$\frac{\Delta M}{M} = K_P K'_t \int_0^t \frac{dt}{-K_t + \gamma e^{K'_t t}}$$

On trouve :

$$\frac{\Delta M}{M} = K_P K'_t \left[-\frac{t}{K_t} + \frac{1}{K_t K'_t} \log (-K_t + \gamma e^{K'_t t}) \right] + \text{cte}$$

La constante d'intégration ayant la valeur : $-\frac{K_P}{K_t} \log \frac{K'_t}{x_0}$

Pour des t grands, où K_t est négligeable devant $\gamma e^{K'_t t}$

$$\frac{\Delta M}{M} \rightarrow \frac{K_P}{K_t} \log \gamma - \frac{K_P}{K_t} \log \frac{K'_t}{x_0}$$

C'est à dire que $\frac{\Delta M}{M}$ tend vers la valeur limite :

$$\frac{K_P}{K_t} \log \left(1 + \frac{K_t}{K'_t} x_0 \right)$$

Si x_0 est constant, cette limite ne doit pas varier avec le taux de radio-conversion. On aboutit donc aux mêmes difficultés qu'avec le mécanisme de terminaison I.

On pourrait envisager que les constantes de vitesse sont, en fait, fonctions du taux de conversion au cours du post-effet, c'est-à-dire fonctions du temps; mais il devient alors impossible d'effectuer les intégrations qui conduisent à $\frac{\Delta M}{M}$.

B. POLYMERISATION DE L'ACRYLONITRILE EN PRESENCE DE DIMETHYLFORMAMIDE.

Le polyacrylonitrile est insoluble dans les liquides organiques usuels, probablement à cause de la forte interaction dipolaire des groupements nitriles.

Des solutions aqueuses de sels organiques (BrLi , $\text{ZnCl}_2 \dots$) ont été proposés comme solvants, mais elles sont susceptibles de conduire à une dégradation, et le solvant le plus commode pour étudier la polymérisation de l'acrylonitrile en milieu solvant est le diméthylformamide (DMF) bien que, agissant comme agent de transfert, elle affecte les valeurs des masses moléculaires.

Comme ce sont les vitesses surtout qui nous intéressent ici, nous avons employé le DMF et examiné dans quelle mesure les particularités décrites plus haut disparaissent quand la polymérisation est conduite en phase homogène.

1) Vitesse globale en fonction de la concentration en diméthylformamide.

La vitesse observée est notablement modifiée quand on passe du milieu précipitant au milieu solvant.

En présence de quantités croissantes de DMF (fig.17) on note d'abord, par rapport à l'acrylonitrile pur une très forte augmentation de la vitesse globale.

Puis pour des solutions contenant plus de 30 moles de DMF pour 100 moles de mélange, on observe une chute rapide de la vitesse globale. Il est difficile de dire si ce ralentissement provient d'une diminution de K_p - par suite d'une absorption préférentielle du solvant sur le polymère qui apparaît très gonflé - ou d'une augmentation de K_t quand les extrémités actives des chaînes deviennent plus accessibles^(*).

Pour une solution de 70 moles % de DMF (si on arrête la réaction au dessous de 10% de conversion) et pour des concentrations plus élevées en DMF, le milieu reste optiquement transparent c'est à dire que la réaction ne donne lieu ni à une précipitation ni à un effet de gel (**) perturbateurs.

(*) La première hypothèse est étayée par des expériences de diffusion de la lumière faites dans des solutions contenant plusieurs solvants, un des composants du mélange étant un précipitant ou un mauvais solvant. Les résultats obtenus conduisent à la conclusion que le bon solvant est absorbé préférentiellement sur le polymère (50).

(50) EWART et al. J. Chem. Phys. 1946, 14, 687.

V_G (en taux de conversion
pour 24 heures)

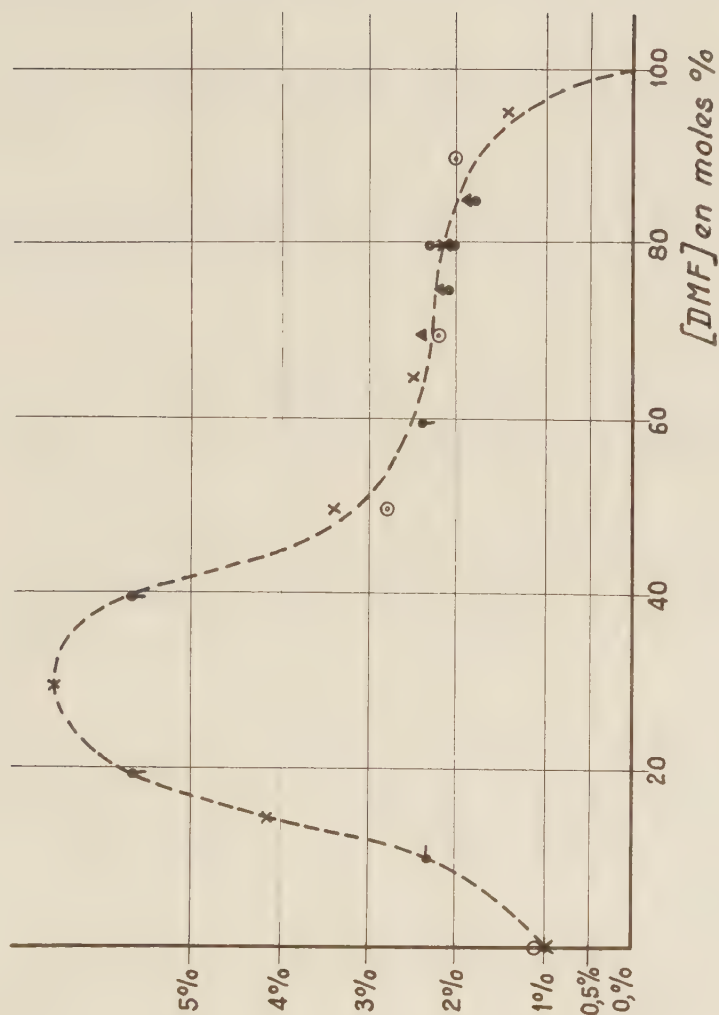


FIGURE 17

Vitesse globale en fonction de la concentration en DMF

- 2) Si l'acrylonitrile est ainsi polymérisé en phase homogène on n'observe plus d'accélération initiale décrite plus haut ni aucune post-polymérisation. Ces deux phénomènes sont donc bien liés à la présence du polymère précipité.

La polymérisation par rayonnement qui élimine l'usage d'un catalyseur permet ici de rejeter l'hypothèse formulée par Prat (52) selon laquelle l'accélération initiale serait due à la formation d'un complexe monomère-catalyseur.

- 3) Nous avons enfin examiné comment varie la vitesse globale en fonction de l'intensité pour une solution 30 moles AN + 70 moles DMF.

La variation obtenue est représentée en coordonnées logarithmiques sur la courbe C (fig. 10). On peut voir que cette courbe est une droite de pente $\alpha = 0,55$ c'est à dire que, quand on passe du système précipitant (courbe B) au système solvant (courbe C), on note un abaissement très notable de α .

Il faut néanmoins attirer l'attention sur le fait que pour une polymérisation radiochimique, un diluant n'a pas seulement pour effet de diminuer la concentration en monomère mais qu'il participe directement à la réaction par les radicaux libres auxquels il donne naissance.

Si le solvant est plus radiosensible que le monomère, la terminaison par radicaux primaires (réaction 20) se trouve favorisée par rapport à la recombinaison mutuelle des chaînes (réaction 19) par la double circonstance que la concentration en monomère est plus faible et que le nombre de radicaux primaires formés est plus élevé.

La seule dilution peut donc avoir pour effet d'abaisser α . Néanmoins cette influence de la dilution devrait augmenter avec l'intensité du rayonnement (16). Or pour le système AN + DMF, α reste inchangé dans le domaine d'intensités exploré. Il faut en conclure que la diminution de α , par rapport à l'acrylonitrile pur, doit être attribué exclusivement au passage du milieu précipitant au milieu solvant.

Notons enfin que, d'après les expériences de Bamford et Jenkins (46 b,c,) et de Thomas et coll. (53) les observations que nous venons de décrire sont valables également pour un amorçage thermique ou photochimique.

(**) Le "gel effect" (51) apparaît dans certains monomères pour des degrés de conversion assez élevés. Il consiste en une augmentation simultanée de la vitesse et de la masse moléculaire moyenne et provient d'une augmentation de viscosité du milieu.

(51) NORRISH, SMITH Nature 1942, 150, 336

(52) PRAT, Mem. Serv. Chim. Etat. 1946, 32, 319.

(53) THOMAS, GLEASON, PELLON, J. Pol. Sci. 1955, 27, 275

C. DISCUSSION

L'ensemble de nos résultats sur la polymérisation de l'acrylonitrile permet de conclure que :

- 1) l'accélération initiale observée n'est pas due à la consommation progressive d'un inhibiteur. Les temps t_i (fig. 13) varient comme I^{-1} pour $I < 9$ r/mn environ et comme $I^{-0,1}$ pour des intensités plus élevées.
- 2) La loi $V_s = KI^{0,8}$ est indépendante de l'état d'avancement de la réaction et de la vitesse d'amorçage entre 0,4 et 400 r/mn.

La variation de la masse moléculaire moyenne en fonction de I permet d'estimer à $1,8 \cdot 10^{-5}$ la constante de transfert de l'acrylonitrile à 20°C.

- 3) La post-polymérisation présente une vitesse initiale égale à la vitesse stationnaire de radio-polymérisation et indépendante du taux de conversion. Le degré de conversion atteint pour un temps donné de post-polymérisation croît avec la quantité de polymère formé par irradiation. La fonction croissante qui traduit cette dépendance n'est pas simple et varie avec le temps envisagé.

L'analyse des différentes études sur la polymérisation de l'acrylonitrile conduit d'autre part aux constatations suivantes :

Pour l'interprétation qualitative des faits, les différents auteurs s'accordent à penser avec Bamford et al. (46) que, dans un système précipitant, le radical perd de sa mobilité interne et prend une forme de pelote très tassée au lieu de constituer une pelote lâche et mobile comme dans les bons solvants. De plus, l'agglutination des macroradicaux avec les particules de polymère "mort" diminue la mobilité des chaînes actives les unes par rapport aux autres. On comprend alors que cette double circonstance puisse diminuer les constantes de vitesse élémentaires de propagation, de terminaison et de transfert. Mais on conçoit que le stade de la terminaison soit le plus affecté puisqu'il exige que deux macromolécules se rencontrent par leur extrémité active alors que, pour la propagation, il suffit que des molécules de monomère, plus petites et plus mobiles accèdent au bout de chaîne actif. Que la dimension moléculaire du réactif intervienne est illustré par le fait, signalé par Bamford que, dans certains cas, les molécules de monomère ne peuvent atteindre les bouts de chaînes, alors que O_2 est susceptible de pénétrer dans les pelotes.

La représentation précédente rend bien compte, de façon qualitative, de l'augmentation de vitesse observée et du phénomène de post-polymérisation.

Par contre, aucune des interprétations quantitatives proposées n'arrive à couvrir l'ensemble des résultats expérimentaux.

- A. L'étude approfondie conduite par Bamford et Jenkins les amènent à penser que la diminution de la constante de terminaison est seule responsable de l'augmentation de vitesse observée au début de la réaction. S'il en était ainsi, cette accélération devrait se poursuivre au fur et à mesure que l'occlusion augmente, jusqu'à des degrés de conversion assez élevés pour que l'appauvrissement en monomère se répercute sur la vitesse.

Or, dans la plupart de nos expériences, la vitesse est déjà constante vers 2 % de conversion. Il en est de même dans les observations de Thomas et Pellon (48). De plus, une diminution continue de K_t entraînerait une augmentation progressive du nombre de centres actifs, donc un état non stationnaire. Cependant Bamford et Jenkins écrivent un schéma cinétique avec état stationnaire.

Par une méthode chimique (46 c) et par résonance paramagnétique (46 d) ces auteurs ont estimé à 1 % la fraction f_t de tous les radicaux produits qui deviennent occlus. Ils calculent d'autre part que :

$$f_t = K^{1/\alpha} V_G^{1-1/\alpha} [R_t] / \Delta M$$

$[R_t]$: concentration finale des radicaux occlus.

ΔM : quantité de monomère polymérisé

K : constante de proportionnalité de la relation (32)

L'expérience montre que $[R_t]$ est proportionnel à V_G , f_t ne serait donc indépendant de la vitesse que si α était égal à 1/2.

En fait si $\alpha = 0,75$, f_t est multiplié par 5 quand V_G passe de 1 à 10.

Il apparaît donc que f_t n'est pas constant mais que, pour des vitesses plus élevées que celles utilisées par Bamford et coll., f_t peut être supérieur à 1 %.

- B. Deux tentatives ont été faites récemment pour rendre compte de la loi en $10^{0,8}$, par un autre mode de terminaison que la recombinaison bimoléculaire des chaînes.

Thomas et Pellon (48) qui développent le schéma suggéré par Bernstein et coll. (47) ajoutent au schéma classique un terme de terminaison monomoléculaire par occlusion ;

$$\frac{d [RM^*]}{dt} = K_a [C] - K_t [RM^*]^2 - K'_t [RM^*]$$

L'équation de propagation aboutit à une loi de la forme :

$$\frac{[C]}{V_G^2} = c_1 + c_2 \frac{1}{V_G} \quad \left\{ \begin{array}{l} [C] \text{ concentration en catalyseur} \\ c_1, c_2 : \text{constantes} \end{array} \right.$$

alors que la loi expérimentale $V_G = K C^{0,75}$ peut s'écrire :

$$\frac{[C]}{V_G^2} = K \left(\frac{1}{V_G} \right)^{2/3} \quad \text{où } \frac{1}{V_G} \text{ figure à la puissance } 2/3.$$

Le schéma proposé par Thomas et Pellon ne pourrait donc traduire qu'approximativement les résultats expérimentaux dans un domaine restreint.

Sur la figure 18, nous avons porté nos valeurs expérimentales sous la forme $1/V_G^2 = f(1/V_G)$. On voit que dans le domaine exploré où la vitesse d'amorçage varie de 1 à 1000 une loi cinétique en $1/V_G$ ne peut pas cadrer avec nos observations, donc que le schéma de Thomas et Pellon ne peut pas être adopté.

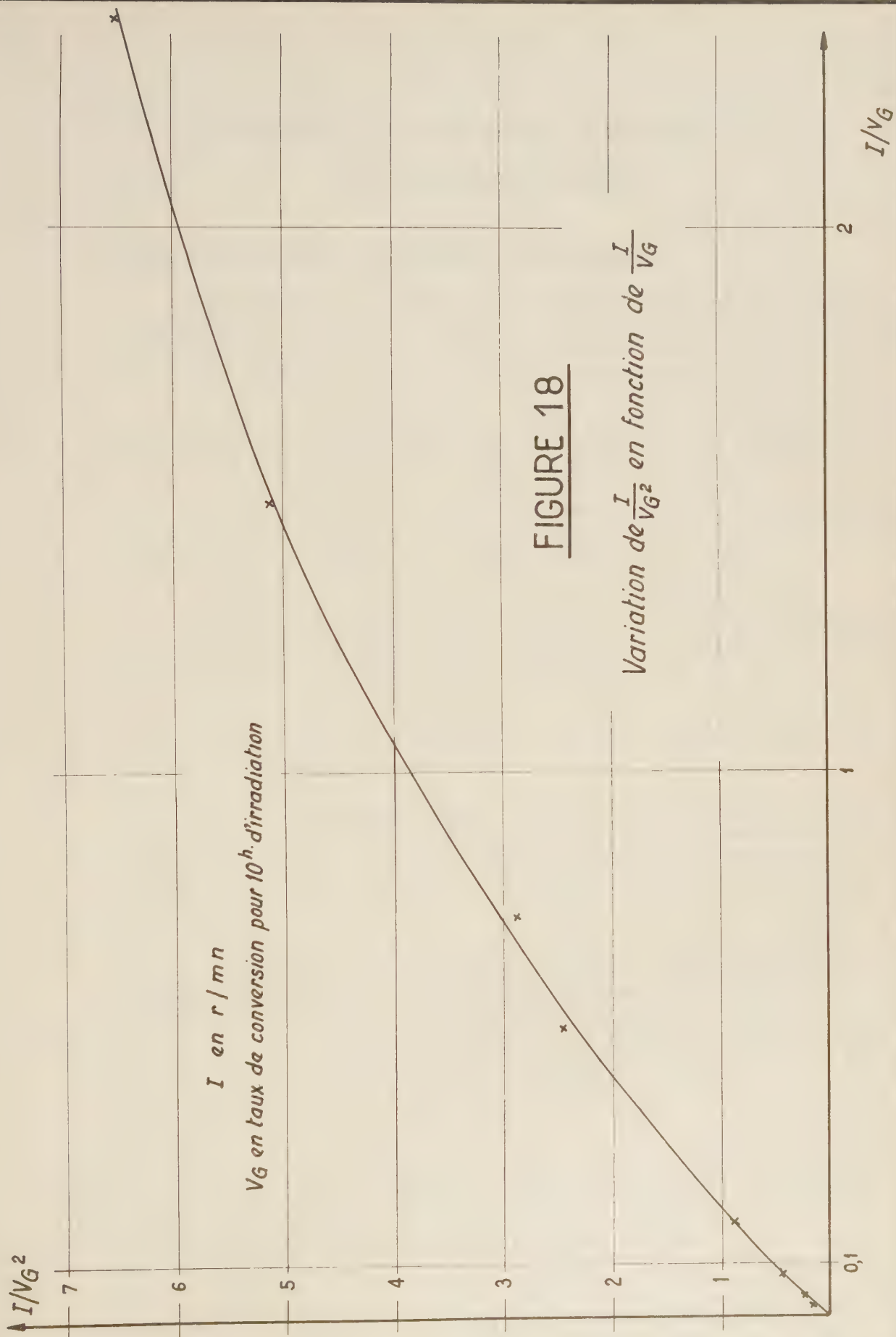
- C. Une autre cinétique a été proposée par Durup et Magat (54) qui s'appuie sur une terminaison par radicaux primaires et un état non stationnaire pour les chaînes croissantes. Ce schéma rend compte en particulier de l'exposant 0,8 de l'intensité.

Cependant, il prévoit que la relation $V_G = KI^{0,8}$ n'est valable que lorsque le produit It varie de 1 à 16. Or, si nous mesurons les degrés de conversion obtenus après un temps d'irradiation donné, c'est à dire en incluant la période d'induction, la courbe $\log V = c \text{ex} \log I$ est linéaire avec une pente de 0,86 dans une gamme d'intensités 1 - 1000. Ce schéma ne prévoit pas non plus de terminaison pour le post-effet.

En conclusion, aucun des mécanismes envisagés jusqu'ici ne permet de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

Nous verrons dans le prochain chapitre comment il est possible de déterminer l'exposant x dans la relation $V = KI^{0,8} [M]^x$ et comment cette loi globale peut être appliquée en chimie des rayonnements, alors même que la nature des stades élémentaires de la réaction reste à élucider.

(54) DURUP, MAGAT, J. Pol. Sci. 1955, 18, 586.



APPLICATIONS DE LA POLYMERISATION DE L'ACRYLONITRILE

A LA CHIMIE DES RAYONNEMENTS

A. DISTRIBUTION SPATIALE DES CENTRES ACTIFS PRIMAIRES

Nous venons de voir que l'hétérogénéité du milieu c'est à dire la présence de deux phases : monomère liquide et polymère précipité conduit, pour l'acrylonitrile, à une relation cinétique inhabituelle entre la vitesse de réaction et l'intensité du rayonnement.

A priori, on peut penser que la distribution initiale non homogène des ions, et des radicaux libres qui en dérivent, va également se refléter dans la cinétique des polymérisations radiochimiques.

En effet, comme l'amorçage et la terminaison des chaînes s'effectuent par radicaux libres, la concentration locale de ceux-ci est déterminante pour la longueur de la chaîne cinétique.

Dainton avait déjà souligné en 1952 (43) (55) que, si dans n volume v la concentration locale en radicaux libres est forte, une terminaison par radicaux libres primaires doit conduire dans chacun de ces volumes à une vitesse indépendante de l'intensité I .

Pour des intensités faibles, ces volumes v ne fusionnent pas et leur nombre étant proportionnel à I , la vitesse globale serait elle-même proportionnelle à l'intensité.

Pour des intensités fortes les volumes individuels se recouvrent et une terminaison par radicaux primaires aboutirait à une loi en I^0 . On devrait donc s'attendre pour une polymérisation radiochimique en solution diluée à une relation $V = KI^\alpha$ où α passerait de la valeur 1 pour des intensités faibles, à 0 aux fortes intensités.

Sur la polymérisation de l'acrylonitrile dilué, en milieu précipitant, les seuls résultats cinétiques publiés, à notre connaissance, sont ceux de Evans et coll. (56) et plus récemment de Collinson et Dainton (43). Ces derniers auteurs signalent, pour des solutions aqueuses diluées, un exposant $\alpha = 0,5$ pour un amorçage par des radicaux OH d'origine photochimique et, pour un amorçage par rayons X ou γ , un exposant de l'intensité qui varie de 0,5 pour des intensités fortes, à 0,95 pour des intensités faibles.

(55) DAINTON, J. Chem. Soc. 1952, p. 1933

(56) EVANS, SANTAPPA, URI, J. Polym. Sci. 1951, 7, 243

S'appuyant sur les différences de cinétiques observées pour ces deux modes d'initiation, Collinson et Dainton estiment que la valeur $\alpha = 0,95$ est significative, pour les rayons γ de faible intensité, d'une distribution inhomogène des centres primaires initiateurs.

Cette déduction a été vivement critiquée (ref. 43) (p. 273) avec l'argument essentiel que l'effet perturbateur de la précipitation du polymère n'avait pas été pris en considération.

Nous avons effectivement montré au chapitre précédent que :

- a) pour l'acrylonitrile pur et dans un domaine d'intensité qui s'étend de 0,39 à 485 r/mn, on observe une valeur de $\alpha = 0,8$.
- b) cette valeur tombe à 0,55 dans les mêmes conditions d'amorçage, quand l'acrylonitrile est polymérisé en présence de diméthyl-formamide de telle sorte que le polyacrylonitrile est à l'état dissous.

L'exposant 0,8 de la relation 32 apparait donc comme une conséquence de la précipitation et non comme une particularité due à l'amorçage radiochimique.

Cette conclusion est confirmée par l'obtention d'un exposant du même ordre quand la réaction est amorcée par un catalyseur (48).

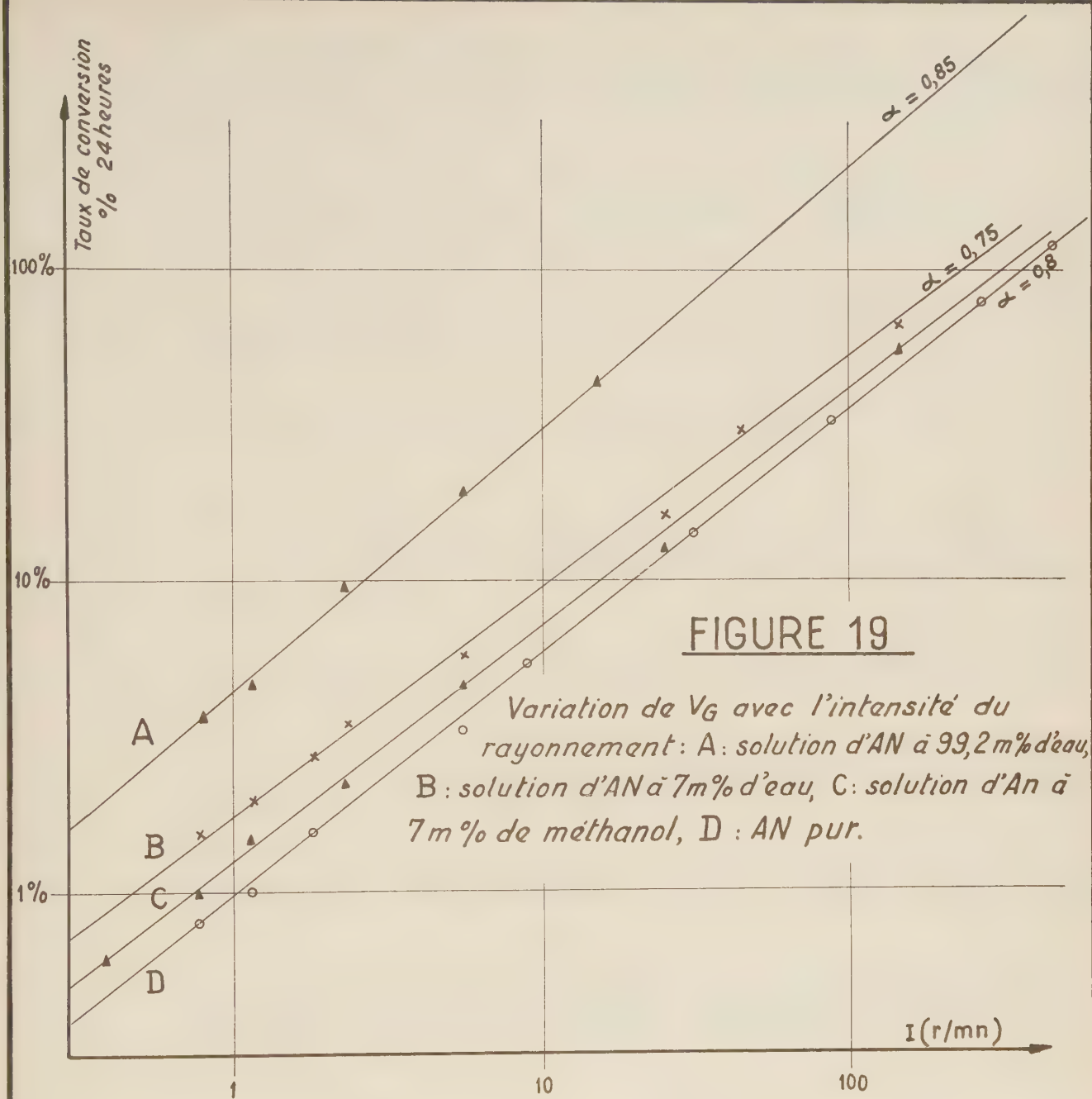
Il restait à examiner si le passage de $\alpha = 0,8$ valable pour l'acrylonitrile pur à la valeur de 0,95 observée par Collinson et Dainton pour l'acrylonitrile en solution aqueuse diluée, pouvait par contre être attribué à la nature radiochimique de la réaction d'amorçage.

Conditions et résultats expérimentaux

Les expériences de Collinson et Dainton ont porté sur des solutions aqueuses de concentrations 0,5 et 0,316 M en acrylonitrile. La valeur de α était estimée par la pente de la courbe $V = KI^\alpha$ représentée en coordonnées logarithmiques. Pour chacune des deux concentrations examinées, la pente aux faibles intensités n'était déterminée que par deux points relatifs à des intensités respectives de 3 et 12 r/mn environ.

Nous avons repris cette étude en irradiant aux rayons γ une solution aqueuse d'acrylonitrile 0,435 M dans le domaine 0,8 à 15 r/mn c'est à dire avec des intensités encore plus faibles que celles utilisées par Collinson et Dainton et pour lesquelles une hétérogénéité dans la distribution des centres initiateurs devrait affecter encore davantage l'exposant α .

Les vitesses obtenues sont portées sur la courbe A de la fig. 19 en fonction de l'intensité du rayonnement. La courbe D correspond aux résultats déjà acquis pour l'acrylonitrile pur. On voit que la courbe A est linéaire dans le domaine exploré et présente une pente égale à 0,85.



Nous ne pensons pas que l'augmentation de α de 0,8 à 0,85 puisse être considérée comme significative. Il n'y a donc pas lieu de faire appel à une interprétation autre que la précipitation pour rendre compte de la valeur obtenue.

Nous avons également examiné la loi de dépendance de la vitesse globale avec l'intensité du rayonnement pour une solution très concentrée en intercepteur acrylonitrile.

La solution étudiée renferme 7 m % d'eau 93 m % d'acrylonitrile ce qui correspond à peu près à la limite de solubilité de l'eau dans l'acrylonitrile à la température ordinaire.

La fonction $\log V_G = f(\log I)$ est représentée par la courbe B (fig.19) qui est une droite de pente 0,75 environ.

Il est peu probable que les différences entre :

$\alpha = 0,8$ observé pour l'acrylonitrile pur
0,85 observé pour l'acrylonitrile en solution aqueuse diluée
0,75 observé pour l'acrylonitrile en solution aqueuse concentrée
soient significatives.

Ce que l'on peut dire en tous cas c'est qu'aucune des trois solutions ne conduit à $\bar{\alpha} = 1$ c'est à dire ne reflète une distribution non uniforme des centres initiateurs.

Il faut ajouter que pour la polymérisation par rayons γ du styrolène (57) et du méthacrylate de méthyle (58), $\alpha = 1/2$ jusqu'aux plus faibles intensités utilisées (0,35 r/mn).

Il en est de même pour d'autres réactions en chaînes, par exemple pour la radiolyse de l'eau oxygénée par rayons X et γ de faible intensité (59).

Par contre, l'existence même de produits moléculaires dans la radiolyse de solutions aqueuses et la cinétique obtenue pour la radiolyse de solutions organiques de DPPH (60) ne semble pouvoir s'interpréter que sur la base d'une répartition non uniforme des radicaux.

(57) CHAPIRO, WAHL, C.R. 1954, 238, 1803.

(58) CHAPIRO, MIGIRDICYAN, J. Chim. Phys. 1955, 52, 439.

(59) a) DAINTON, ROWBOTTOM, Nature, 1952, 169, 370.

b) DAINTON, ROWBOTTOM, Trans. Far. Soc. 1953, 49, 1160.

(60) CHAPIRO, J. Chim. Phys. 1954, 51, 165.

Les résultats négatifs obtenus par polymérisation peuvent être dus comme cela a déjà été suggéré (43) (16) à la longue durée de vie des chaînes pendant laquelle la croissance même de la macromolécule équivaut à un transport du centre actif initial. Il devient alors peu probable que l'amorçage et la terminaison d'une chaîne particulière puisse s'effectuer au sein de la même grappe de radicaux.

Par définition, la durée de vie des radicaux, soit τ est égale au rapport entre la concentration des radicaux à l'état stationnaire et la vitesse d'amorçage V_a :

$$\tau = \frac{[R^\bullet]}{V_a}, \text{ soit comme } V_G = K_p [R^\bullet] [M]$$

$$\tau = \frac{V_G}{K_p [M] V_a}$$

Or V_G/V_a est égal au degré moyen de polymérisation $\overline{DP}$ d'où :

$$\tau = \frac{\overline{DP}}{K_p [M]}$$

Dans les conditions expérimentales relatives à l'acrylonitrile pur où : $\overline{DP} \simeq 10^4$, $[M] = 15$, et où K_p serait de l'ordre de 10 (46) (54) la durée de vie des chaînes actives serait de l'ordre de 10^2 sec., ce qui est très long comparativement à la durée de vie présumée des radicaux primaires.

Il serait souhaitable de poursuivre des études analogues en amorçant la polymérisation par des rayons α pour lesquels l'hétérogénéité de distribution des ions primaires est très marquée.

B. ESTIMATION DU RENDEMENT EN RADICAUX LIBRES DE L'ACRYLONITRILE ET DE L'EAU IRRADIES.

Nous désignerons par G_R^A le nombre des radicaux libres issus de la radiolyse du composé A pour 100 eV d'énergie absorbée. Ce nombre, qui mesure la sensibilité au rayonnement des composés irradiés, peut être évalué au moyen des réactions de polymérisations, et ceci de deux manières :

- 1) à partir de l'expression de la vitesse globale V_G
- 2) à partir de la connaissance de la masse moléculaire moyenne M_0 et de la vitesse globale.

- 1) Nous avons vu que si la réaction de terminaison s'effectue par interaction de deux chaînes croissantes on a :

$$V_G = \frac{K_P}{K_t^{1/2}} V_a^{1/2} [M] \quad (24)$$

Dans le cas d'un amorçage radiochimique, la vitesse de production des radicaux est proportionnelle à l'intensité du rayonnement et à la fragilité du composé irradié c'est à dire qu'on peut écrire pour le monomère pur :

$$V_a = G_R I$$

$$V_G = \frac{K_P}{K_t^{1/2}} (G_R I)^{1/2} [M] \quad (34)$$

ou $G_R I$ est exprimé en moles. $l^{-1} \text{ sec.}^{-1}$

I est exprimé en 100 eV. $l^{-1} \text{ sec.}^{-1}$

G_R est exprimé en moles/100 eV.

Si on irradie un mélange monomère et diluant, on pourra écrire de même :

$$V_a = G'_R I$$

$$V_G = \frac{K_P}{K_t^{1/2}} (G'_R I)^{1/2} [M] \quad (35)$$

Les expressions (34) (35) renferment explicitement G_R , cependant celui-ci dépend de la concentration en monomère et l'écriture précédente ne permet pas de voir comment la vitesse globale est reliée à la concentration en monomère.

Ainsi que Magat et coll. l'ont suggéré (10) (16) nous écrirons plutôt V_a sous la forme :

$$V_a = \varphi_m I [M] \quad (36)$$

D'où :

$$V_G = \frac{K_P}{K_t^{1/2}} (\varphi_m I_0)^{1/2} [M]^{3/2} \quad (37)(37)$$

Pour un mélange, si on distingue la contribution du monomère soit φ_m et du diluant soit φ_D dans la production totale des radicaux on obtient :

$$V_G = \frac{K_P}{K_t^{1/2}} (\varphi_m \mu_m I_0)^{1/2} [M]^{3/2} \left(1 + \frac{\varphi_d \mu_d [D]}{\varphi_m \mu_m [M]} \right)^{1/2} \quad (38)$$

Il faut souligner cependant que si (38) présente l'avantage sur (35) de contenir explicitement la concentration en monomère, elle renferme par contre une hypothèse supplémentaire. Elle suppose que le nombre de radicaux libres formés dans un des constituants du mélange ne dépend que de sa nature, de sa teneur, et de l'intensité incidente du rayonnement et non de la présence des autres constituants. Cette hypothèse n'est pas introduite formellement dans (35). Elle deviendrait néanmoins nécessaire à un stade ultérieur du calcul quand il s'agirait de déduire G_R^M et G_R^D de G_R .

L'intensité I_0 qui figure dans la relation (38) représente une intensité incidente exprimée en eV/cm²/sec, les coefficients d'absorption μ sont des coefficients massiques d'absorption totale dont les dimensions sont L² M⁻¹. Le produit $\varphi \mu I_0$ doit avoir les dimensions d'une constante de vitesse d'une réaction du premier ordre c'est à dire être exprimé en sec⁻¹; ce qui implique que si l'intensité absorbée μI_0 s'exprime en eV.g⁻¹ sec.⁻¹, φ est exprimé en g/eV⁻¹.

La connaissance du rapport $K_P/K_t^{1/2}$ et de $[M]$ et la mesure de V_G et I permettant, à partir de la relation (37) de calculer φ_m .

Cette valeur, portée dans (38) donne φ_D c'est à dire G_D puisque $G_D = \varphi_D/M_D$ si M_D est la masse moléculaire du diluant.

L'application de cette première méthode au cas de l'acrylonitrile soulève quelques difficultés. En effet les constantes de vitesses K_P et K_t n'ont pu être évaluées que moyennant certaines hypothèses (56) (54) et il faut en fait les considérer comme des inconnues.

De plus, l'expérience nous a montré que la polymérisation de l'acrylonitrile ne peut pas être décrite par le schéma cinétique habituel.

Sans préjuger du schéma cinétique correct, on peut écrire d'une façon générale :

$$V_G = f(K_p, K_t) [M]^x (\varphi_m I)^\alpha \quad (39)$$

et en présence d'un diluant :

$$V_G = f(K_p, K_t) [M_{m+d}]^x (\varphi_m \mu_m I_o)^\alpha \left(1 + \frac{\varphi_d \mu_d [D]}{\varphi_m \mu_m [M]} \right)^\alpha \quad (40)$$

où $f(K_p, K_t)$ désigne une fonction non explicitée des constantes de propagation et de terminaison.

Si on divise (40) par (39) on élimine f et on obtient :

$$\frac{V_{m+d}}{V_m} = \left(\frac{[M_{m+d}]}{[M_m]} \right)^x \left(1 + \frac{\varphi_d \mu_d [D]}{\varphi_m \mu_m [M]} \right)^\alpha \quad (41)$$

où l'indice $m + d$ indique qu'on se trouve en présence d'un mélange monomère + diluant.

En principe, on peut alors :

- a) déterminer expérimentalement x
- b) avoir recours à un diluant de référence A dont la fragilité φ_A est connue et tirer φ_m de l'équation (41).

On pourra ensuite utiliser φ_m et la même relation (41) pour calculer la sensibilité φ_B d'un diluant B.

En définitive, cette méthode de détermination de φ_B se fonde sur l'hypothèse que les productions de radicaux, à partir du monomère et du diluant, sont additives. Il en est de même de la méthode 2, ainsi que nous le verrons plus loin.

Mais la méthode 1 nécessite de plus la connaissance de φ_A dont l'estimation, par DPPH par exemple, peut être sujette à caution, et l'assurance que $f(K_p, K_t)$ est la même pour le monomère pur et pour les mélanges $M + A$ et $M + B$.

Pour évaluer G_R^{AN} et $G_R^{H_2O}$ nous utiliserons donc seulement la méthode 2. Par contre, la relation (41) peut servir à déterminer l'exposant x qui affecte la concentration en monomère et compléter ainsi l'étude cinétique abordée au chapitre précédent.

VARIATION DE LA VITESSE DE POLYMERISATION DE
L'ACRYLONITRILE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN MONOMERE

Avant d'appliquer la relation (41) il faut s'assurer que l'addition à l'acrylonitrile de petites quantités de diluant ne modifie pas sensiblement le caractère précipitant du milieu et donc qu'il est légitime d'introduire la même fonction $f(K_p, K_t)$ dans les équations 39 et 40.

Comme une des incidences mesurables de la précipitation du polyacrylonitrile est la loi $V_G = KI^{0,8}$, nous avons étudié la variation de la vitesse globale en fonction de l'intensité.

Le diluant choisi est le méthanol. La solution employée contenait 7 m % de méthanol et 93 m % d'acrylonitrile par analogie avec les expériences conduites sur des solutions aqueuses de même concentration.

La variation, pour cette solution, de $\log V_G = f(\log I)$ est traduite sur la courbe C, figure 19. On voit que la courbe est linéaire dans le domaine exploré et présente une pente $\alpha = 0,77$, égale-dans les limites de précision de la détermination de α - à celle qui correspond à l'acrylonitrile pur (courbe D). Nous supposons par la suite que cette loi est vérifiée aussi dans le domaine de concentration 7 - 20 moles % de méthanol.

Il paraît alors justifié d'effectuer la division qui fait passer des relations (39) et (40) à (41).

Simplifions l'expression (41) en posant :

$$\frac{V_{m+d}}{V_m} = r \frac{[M_{m+d}]}{[M]} = c \cdot \frac{\psi_d \mu_d}{\psi_m \mu_m} = y \quad \rho = \frac{[D]}{[M]}$$

il vient : $r = c^x (1 + y \rho)^\alpha$ (42)

Les deux inconnues x et y peuvent être déduites de l'étude de deux solutions (au moins) où monomère et diluant sont présents aux concentrations M_1 et D_1 pour l'une, M_2 et D_2 pour l'autre.

A ces solutions correspondent les valeurs :

$$\begin{array}{ll} r_1, c_1, \rho_1, \alpha, x, y, & \text{avec} \quad r_1 = c_1^x (1 + y \rho_1)^\alpha \\ r_2, c_2, \rho_2, \alpha, x, y, & r_2 = c_2^x (1 + y \rho_2)^\alpha \end{array}$$

Nous avons porté sur la figure 20 les vitesses globales obtenues pour des solutions acrylonitrile-méthanol dont la teneur en alcool croît de 0 à 80 %, en fractions molaires. L'allure générale de cette courbe rappelle celles déjà obtenues par Chapiro (10) pour la polymérisation du styrolène dans différents alcools et illustre à nouveau l'effet perturbateur de la précipitation.

Nous n'utiliserons la courbe expérimentale que pour y relever les valeurs des vitesses globales aux trois concentrations 7 - 10 - 20%. D'où l'on déduit r_1, r_2, r_3 .

Comme d'autre part, l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en monomère est presque sûrement compris entre 1 et 2, nous calculerons pour les trois solutions choisies les valeurs de y_1, y_2, y_3 correspondant à : $x = 1, 1,5, 1,8, 2$.

x doit être tel que $y_1 = y_2 = y_3$

Les valeurs ci-dessous :

$r_1 = 1,35$	$c_1 = 0,955$	$\rho_1 = 7,53 \cdot 10^{-2}$
$r_2 = 1,50$	$c_2 = 0,937$	$\rho_2 = 11,1 \cdot 10^{-2}$
$r_3 = 1,90$	$c_3 = 0,868$	$\rho_3 = 25 \cdot 10^{-2}$

permettent de dresser le tableau VI :

x	1	1,5	1,8	2
y_1	7,2	7,78	8,26	8,41
y_2	7,2	7,87	8,29	8,57
y_3	6,65	7,56	8,27	8,72

On voit que $y_1 \simeq y_2 \simeq y_3$ pour $x = 1,8$.

Nous adopterons donc $x = 1,8$. Cette valeur s'interprète bien en remarquant que la concentration en monomère intervient dans la réaction d'amorçage au même titre que l'intensité du rayonnement et figure à la puissance 1 dans la réaction de propagation. Comme la réaction est d'ordre 0,8 par rapport à l'intensité du rayonnement, on s'explique qu'elle soit d'ordre 1,8 par rapport au monomère.

2) Il est également possible d'atteindre G_R si l'on connaît à la fois la masse moléculaire moyenne en nombre et la vitesse globale. En effet, nous avons vu que la masse moléculaire moyenne en nombre est définie

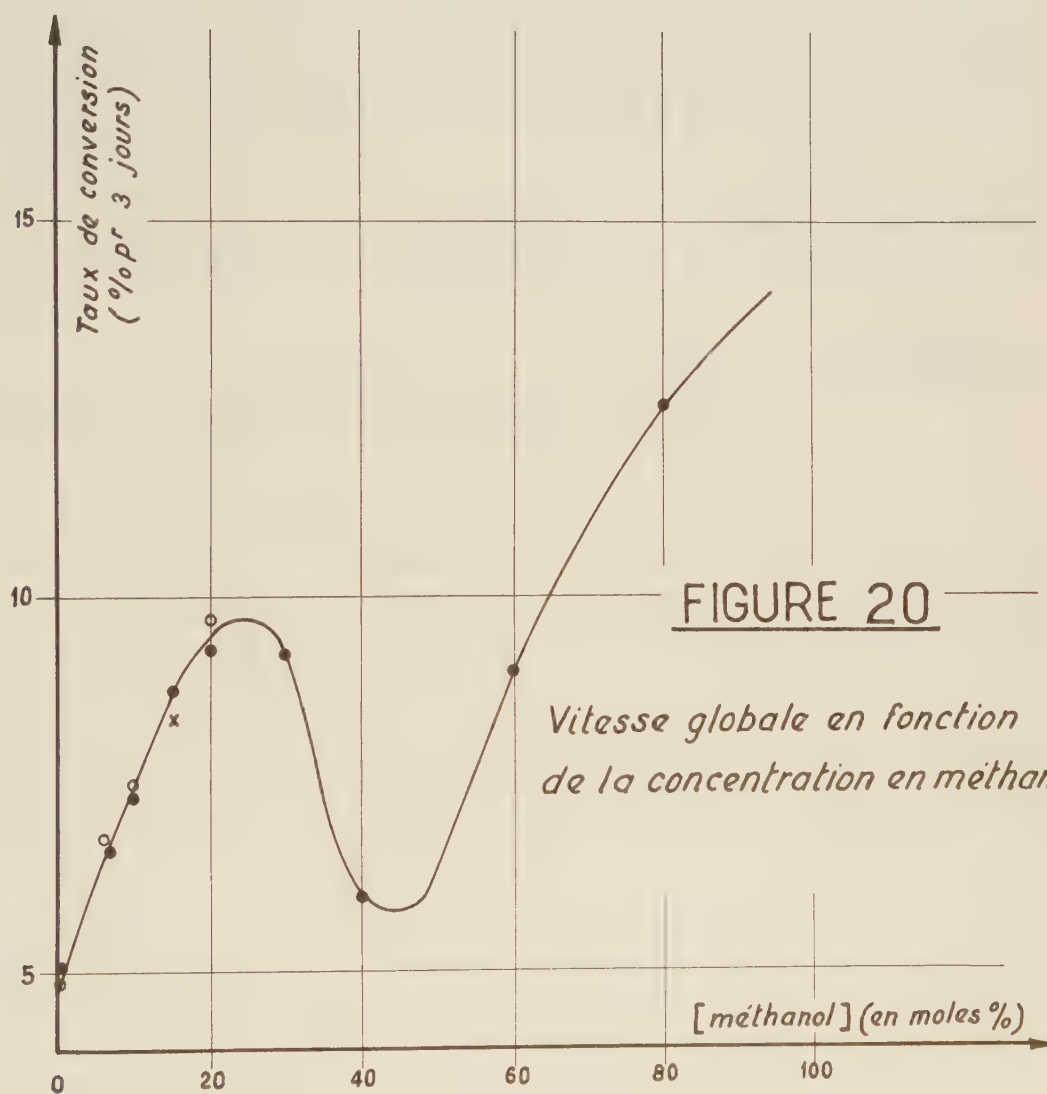


FIGURE 20

*Vitesse globale en fonction
de la concentration en méthanol*

par :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \text{où } N_i \text{ désigne le nombre de chaînes de masse } M_i.$$

c'est à dire que le nombre des chaînes amorcées est égal au rapport du poids total de polymère $\sum N_i M_i$ par la masse moléculaire moyenne en nombre corrigée pour le transfert. Or, le nombre des radicaux produits est égal au nombre des chaînes amorcées si la terminaison de celles-ci s'effectue par disproportionnement. Il est égal au double du nombre des chaînes formées si leur terminaison a lieu par combinaison mutuelle ou par combinaison avec un radical primaire.

Si le mode de terminaison des chaînes n'est pas connu, la méthode 2 permet donc d'évaluer le nombre des radicaux primaires à un facteur 2 près.

Nous aborderons au cours de la discussion le problème général qui se pose pour tous les intercepteurs de radicaux de l'efficacité de la capture relativement à la recombinaison $R' + R'$

a) Estimation de G_{R-}^{AN}

Nous avons déjà donné dans le tableau V les masses moléculaires moyennes $\bar{M}_n$ des polymères obtenus aux différentes intensités ainsi que les masses moléculaires $\bar{M}_0$ qu'on obtiendrait si la réaction de transfert avec le monomère n'avait pas lieu.

Calculons maintenant le nombre de chaînes amorcées par gramme de solution et par seconde. Ce nombre est égal au poids de polymère formé par gramme et par seconde divisé par la masse moléculaire moyenne d'une macromolécule,

$$\text{soit } \frac{\bar{M}_0}{N_A} = (N_A : \text{nombre d'Avogadro})$$

Par exemple, à l'intensité $I = 1,15 \text{ r/mn}$

$$\text{à laquelle correspondent } \left\{ \begin{array}{l} V_G = 0,42\%/10 \text{ hres} \\ \bar{M}_0 = 2,22 \cdot 10^6 \end{array} \right.$$

on a, par seconde et par gramme de monomère, formation de p grammes de polymère :

$$p = \frac{0,42}{100 \times 10 \times 3600}$$

Le nombre de chaînes amorcées par seconde et par gramme de solution est donc :

$$N = \frac{0,42 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{100 \times 10 \times 3 \quad 600 \times 2,22 \cdot 10^6} = 3,165 \cdot 10^{10}$$

Voyons maintenant quelle est, en unités de 100 eV, l'énergie absorbée par 1 gramme d'acrylonitrile pendant une seconde. Pour des rayons γ de 1 MeV environ, 1 r correspond à la dissipation dans l'eau de 58,1 eV/10⁻¹²g. soit :

$$1 \text{ r/sec} = 5,81 \quad 10^{13} \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

Pour des quantas de cette énergie, l'absorption s'effectue suivant le processus Compton c'est-à-dire avec une section efficace proportionnelle à la densité électronique du milieu.

Tandis que l'eau possède une densité électronique de

$$\frac{6,02 \cdot 10^{23} \times 10}{18} = N_A \times 0,555$$

1 g d'acrylonitrile CH₂ = CH.CN contient un nombre d'électrons égal à :

$$\frac{N_A \times 28}{53} = N_A \times 0,528$$

Dans l'acrylonitrile 1 r/sec correspond donc à la dissipation de :

$$5,81 \times \frac{0,528}{0,555} \cdot 10^{13} \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1} \text{ sec}^{-1} = 5,53 \cdot 10^{13} \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$\text{et } 1,15 \text{ r/mn} = \frac{1,15 \times 5,53}{60} 10^{13} = 1,06 \cdot 10^{10} \text{ fois } 100 \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

3,16.10¹⁰ L'absorption de 1,06.10¹⁰ fois 100 eV conduit à la formation de chaînes.

Le nombre de chaînes amorcées par 100 eV est donc de :

$$n = \frac{3,16}{1,06} = 2,97$$

Si on reprend un tel calcul pour les différentes intensités utilisées, on peut dresser le tableau VII. La dernière colonne permet de voir que le nombre de chaînes amorcées ne varie pas de façon systématique avec l'intensité.

Nous garderons la valeur moyenne de 3,1 chaînes amorcées par 100 eV absorbée. Il s'en suit que le nombre de radicaux primaires formés dans l'acrylonitrile est compris entre 3 et 6 suivant que la terminaison des chaînes s'effectue par disproportionnement ou combinaison. D'après [61] le disproportionnement prédominerait, ce qui ferait retenir la valeur $G_R^{AN} = 3$.

Les valeurs obtenues par différents auteurs pour le G_R du styrolène (St), du méthacrylate de méthyle (MM) et de l'acétate de vinyle (AV) (11) (62) (63) sont très dispersées. Cet étalement des résultats est dû pour la plus grande part à des choix différents des constantes de vitesse. On peut dire néanmoins que d'après nos résultats l'acrylonitrile se place de la manière suivante :

$$G_R^{St} < G_R^{AN} < G_R^{MM} < G_R^{AV}$$

b) Estimation de G_R^{eau}

Les domaines de miscibilité de l'eau et de l'acrylonitrile sont très restreints. A 20°C, la solubilité limite de l'eau dans l'acrylonitrile est de 3,1 % en poids, soit environ 8 % en fraction molaire. Inversement, la solubilité limite de l'acrylonitrile dans l'eau est, à 20°C, de 7,35% en poids ce qui correspond à une solution 1,26 M en acrylonitrile.

Les expériences élaborées par d'autres auteurs pour la mesure de G_R^{eau} ont été délibérément conduites dans des solutions aqueuses diluées (à une exception près : 10^{-1} M au maximum en intercepteur) de manière à pouvoir négliger l'effet direct du rayonnement sur celui-ci.

Cet avantage est néanmoins doublé du risque que la concentration de l'intercepteur soit insuffisante pour capter la totalité des radicaux primaires produits. Et, comme l'a montré Noyes (64) le fait que, au delà d'une certaine concentration critique en intercepteur, le rendement en radicaux mesuré devienne indépendant de sa concentration initiale, n'est pas un critère que la capture des radicaux est complète.

Nous avons au contraire essayé d'évaluer le nombre des chaînes amorcées quand la solution est presque uniquement composée d'intercepteur acrylonitrile. Les expériences sur des solutions aqueuses plus diluées (0,94 M en acrylonitrile) ont été effectuées pour comparaison avec les valeurs G_R^{eau} déterminées antérieurement.

-
- (61) ONYON J. Polym. Sci. 1956, XXII, 13, 19
 (62) MEDVEDEV, J. Chim. Phys. 1955, 52, 577
 (63) BEHR et al. J. Polym. Sci. 1956, 19, 219
 (64) NOYES, J.A.C.S. 1955, 77, 2042

T A B L E A U V I I

I (r/mn)	I (eV/g/sec)	V (%) g	$\bar{M}_0$ (g)	Nombre de chaînes / g/sec	Nombre de chaînes / 100 eV
0,39	0,359.10 ¹²	0,17	2,45	1,16 .10 ¹⁰	3,23
0,78	0,719. "	0,33	2,375.10 ⁶	2,325 .10 ¹⁰	3,24
1,15	1,06 . "	0,42	2,22 ."	3,16 ."	2,97
2,3	2,12 . "	0,67	1,96 ."	5,72 ."	2,70
5,45	5,02 . "	1,375	1,545. "	1,49 .10 ¹¹	2,96
8,85	8,16 . "	1,9	1,33 ."	2,39 ."	2,93
30,4	2,8 .10 ¹³	5,9	1,1 ."	8,97 ."	3,20
88,5	8,16 ."	13,8	8,91 .10 ⁵	2,59 .10 ¹²	3,17
271	24,98 ."	33,5	6,98 ."	8,03 ."	3,21
				en moyenne	3,07

NOMBRE DE CHAINES AMORCEES DANS L'ACRYLONITRILE POUR 100 eV D'ENERGIE ABSORBEE

Solutions aqueuses à 98,2 moles % d'eau (0,94 M en acrylonitrile).

Les solutions irradiées avec des rayons γ d'intensité 1,15 r/mn ont donné en moyenne les résultats suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_G = 6,5 \% / 10 \text{ h.} \\ [\eta] = 10,0 \end{array} \right.$$

Des mesures de viscosité et de la relation (30) on déduit :

$$\bar{M} = 8,38 \cdot 10^5$$

$$\bar{M}_0 = 1,17 \cdot 10^6$$

Il s'en suit que, par gramme de solution, il s'est formé en une seconde :

$$N = \frac{6,5 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 0,57}{100 \times 10 \times 3600 \times 1,17 \cdot 10^6 \times 11,32} = 4,7 \cdot 10^{10} \text{ chaînes.}$$

0,57 g représente le poids de monomère

11,32 le poids du mélange

Si on admet qu'au point de vue de l'absorption la solution équivaut à de l'eau pure, cela signifie que les radicaux produits à partir de l'eau sont consommés pour former :

$$n = \frac{4,7 \cdot 10^{10} \times 60}{1,15 \times 5,81 \cdot 10^{13} \times 10^{-2}} = 4,2 \text{ chaînes} / 100 \text{ eV}$$

Ce chiffre est à rapprocher des expériences conduites par Collinson et Dainton (43) sur des solutions aqueuses d'acrylonitrile 0,5 M. Si nous calculons les masses moléculaires correspondant aux mesures viscosimétriques de ces auteurs, on trouve des nombres n qui s'étalent entre 2 et 3,5 environ.

Ces valeurs, inférieures aux nôtres, peuvent être en corrélation avec l'intensité plus élevée et la concentration plus faible en intercepteur utilisés dans le travail cité.

Solutions aqueuses à 7 m % d'eau (14,75 M en acrylonitrile)

Pour de telles solutions, irradiées à 5,45 r/mn (^{60}Co) on observe :

$$V_G = 2,35 \% / 10 \text{ h.}$$

$$[\eta] = 12,2 \text{ d'où } \bar{M} = 11,7 \cdot 10^5 \text{ et } \bar{M}_0 = 1,945 \cdot 10^6$$

avec :

c	{	9,8	cc	AN	soit	$9,8 \times 0,797$	=	7,81	g AN
		0,2	cc	eau				0,2	g eau

8,01 g de solution

Par gramme de solution et par seconde, il s'est donc formé N chaînes :

$$N = \frac{2,35 \times 0,797 \times 9,8 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{10^3 \times 8,01 \times 3600 \times 1,945 \cdot 10^6} = 19,7 \cdot 10^{10}$$

La composition du mélange et le rapport des densités électroniques de l'eau et de l'acrylonitrile permet de calculer que 5,45 r/mn correspond à la dissipation dans un gramme de la solution de :

$$\frac{5,45}{60} \times 5,81 \cdot 10^{13} \times 0,2 + 5,02 \cdot 10^{12} \times 7,81$$

$$8,01 = 5,03 \cdot 10^{12} \text{ eV}$$

Pour 100 eV absorbés, il s'est donc formé

$$\frac{19,7 \cdot 10^{10}}{5,03 \cdot 10^{10}} = 3,9_2 \text{ chaînes}$$

Ce nombre total de chaînes formées est seul accessible à la mesure. Pour estimer la contribution de l'eau il faut admettre la formation indépendante des centres initiateurs à partir des molécules de monomère et de diluant.

D'après les résultats antérieurs relatifs à l'acrylonitrile pur, on peut dire moyennant l'hypothèse précédente que la contribution de l'acrylonitrile est de :

$$3,1 \times \frac{7,81}{8,01} = 3,02 \text{ chaines}$$

soit $3,92 - 3,02 = 0,9$ chaines initiées par des radicaux provenant de la radiolyse de l'eau.

Par extrapolation à une solution aqueuse infiniment diluée, on aurait alors :

$$n_{\text{eau}} = \frac{0,9 \times 8,01}{0,2}$$

et, pour tenir compte des différences d'absorption entre la solution utilisée et l'eau pure.

$$\frac{0,9 \times 8,01 \times 5,03}{0,2 \times 5,28} = 34 \text{ chaines / 100 eV}$$

soit 17 molécules d'eau décomposées / 100 eV si la terminaison des chaines s'effectuait entièrement par disproportionnement.

c) Discussion

Cette valeur de $G_{R,md}^{eau} = 17$, valeur minima déterminée pour la solution aqueuse concentrée en monomère, est très proche de la limite énergétiquement permise soit $100/5.2 = 19,2$ molécules ($D_{H-OH} = 5,2 \text{ eV}$).

Elle diffère très notablement des valeurs obtenues par la même méthode pour les solutions aqueuses diluées et de la valeur moyenne actuellement admise. En effet, à part deux exceptions (59) (65) qui ont par la suite été infirmées (66) (67) (68) les chiffres publiés pour G_R^{eau} s'étaient entre 5 et 8,7 (références 69 à 77).

Notons que la détermination de G_R^{eau} se heurte à des difficultés de plusieurs ordres :

1. Il faut connaître le mécanisme exact de la réaction radiochimique à laquelle on fait appel pour fixer les radicaux de la radiolyse.
2. Il faut être sûr que l'action chimique induite par un des radicaux du couple H - OH n'est pas inversée par l'autre. Cette remarque est évidente dans le cas de systèmes oxydo-réducteurs réversibles mais, avec un composé organique RH, on peut avoir de même les deux réactions successives :



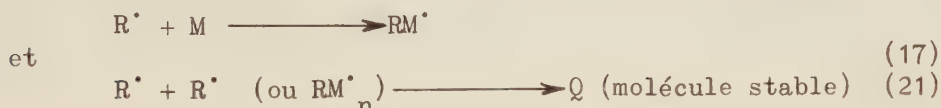
-
- (65) LEFORT, HAISSINSKY, J. Chim. Phys. 1951, 48, 368
 (66) DAINTON, J.A.C.S. 1956, 78 1278
 (67) WEEKS et MATHESON, J.A.C.S. 1956, 78, 1273
 (68) LEFORT, HAISSINSKY, Communication privée
 (69) HOCHANADEL, J. Phys. Chem. 1952, 56 587
 (70) ALDER, EYRING, Nucl. 1952, 10, 54
 (71) JOHNSON, SCHOLLES, WEISS, J. Chem. Soc. 1953, 3091
 (72) a) HART, J.A.C.S. 1954, 76, 4198
 b) HART, Rad. Res. 1954, 1, 53
 (73) ALLEN, Rad. Res. 1954, 1, 85
 (74) SWORSKI, J.A.C.S. 1954, 76, 4687
 (75) COLLINSON, DAINTON, MAC NAUGHTON, J. Chim. Phys. 1955, 52, 556
 (76) BAXENDALE, SMITHIES, Experientia, 1955, 11, 436
 (77) DEWURST, BURTON, J.A.C.S. 1955, 77, 5781

Aussi, certains auteurs ont-ils fait usage de mélanges par exemple $\text{HCOOH} + \text{O}_2$, $\text{H}_2 + \text{O}_2$, l'un des composants fixant OH, l'autre captant l'hydrogène. Ce procédé présente cependant l'inconvénient de multiplier les réactions chimiques possibles.

3. Si X désigne l'accepteur de radicaux employé, il faut enfin que la réaction $\text{R}^\bullet + \text{X}$ soit favorisée par rapport à la recombinaison $\text{R}^\bullet + \text{R}^\bullet$. Ceci exige que l'intercepteur soit efficace et présent en quantité suffisante.

Dans le cas des réactions de polymérisation, les conditions 1 et 2 sont bien satisfaites; la condition 3 l'est également, ainsi que nous allons le voir.

En effet, la comparaison des deux réactions compétitives :



indique que la première exige une énergie d'activation de l'ordre de 5-8 Kcal. mais que le monomère est présent en grande quantité (≈ 10 moles/l pour une polymérisation en masse) tandis que la deuxième ne nécessite pratiquement pas d'énergie d'activation mais que les collisions sont peu probables car la concentration moyenne stationnaire des radicaux est de l'ordre de 10^{-5} moles/l.

Pour poursuivre une comparaison quantitative des deux réactions il faudrait connaître les facteurs de fréquence des deux constantes de vitesse. Les grandeurs connues sont relatives à la réaction de propagation $\text{RM}^\bullet + \text{M}$ (23) (et non $\text{R}^\bullet + \text{M}$) et à la réaction de terminaison $\text{RM}_n^\bullet + \text{RM}_m^\bullet$ (24) (et non $\text{R}^\bullet + \text{RM}_n^\bullet$).

Si on admet en première approximation que le rapport des facteurs de fréquence $A_{(17)}/A_{(21)}$ est égal à la moyenne de $A_{(18)}/A_{(19)}$ (A_n : facteur de fréquence relatif à la constante de vitesse de la réaction n), on trouve que :

$$\frac{A_{(17)}}{A_{(21)}} \approx \frac{10^{14}}{10^{12}}$$

On en conclue que pour une température de 20°C la réaction (17) procède avec une vitesse :

$$V_{17} = 10^{14} \cdot e^{-\frac{6000}{1,98 \times 293}} \cdot 10 \times 10^{-5} \simeq 10^5 \text{ moles.l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

et la réaction (21) avec une vitesse :

$$V_{21} = 10^{12} \times 10^{-10} = 10^2 \text{ moles l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

La réaction (17) serait donc 1000 fois plus rapide que la réaction (21). Ce résultat est d'ailleurs confirmé de façon qualitative par la loi en $I^{1/2}$ qu'on obtient dans la plupart des polymérisations en masse et par l'observation que l'efficacité de l'amorçage ne dépend que faiblement de la concentration du monomère quand celle-ci est supérieure à -0,2 environ en fraction molaire (78) (79) et l'intensité inférieure à 10 r/mn environ (16).

A ces considérations générales sur les polymérisations, il faut ajouter que l'acrylonitrile semble être un accepteur particulièrement efficace de radicaux car, en sa présence les rendements moléculaires mesurés sont très faibles (80) ou même nuls (43).

Dans nos expériences relatives aux solutions concentrées en monomère, l'évaluation de G_R^{eau} est très imprécise. On commet en effet une erreur sur la mesure de la vitesse globale (inférieure à 5 %) une erreur sur la masse moléculaire, qui provient à la fois de l'erreur dans la mesure de la viscosité (de l'ordre de 5 %) et de l'inexactitude possible de la loi $[\eta] = f(M)$, et enfin une erreur difficilement chiffrable sur la concentration (qui peut varier pendant le remplissage sous vide).

Cependant, la valeur trouvée est tellement élevée que, pour l'interpréter il nous semble nécessaire de faire appel à l'une (au moins) des deux hypothèses suivantes :

a) A une seule exception près (59) les expériences des autres auteurs ont été conduites sur des solutions $10^{-1}M$ au plus en intercepteur. Rappelons que dans ces conditions l'observation d'un rendement en radicaux indépendant, dans un large domaine de concentrations, de la teneur initiale en intercepteur ne peut pas être considérée comme un critère que tous les radicaux primaires formés sont captés.

(78) BRADBURY, MELVILLE, Proc. Roy. Soc. A. 1954, 222, 456

(79) BAGDASSARIAN, MILLIONTINSKATA, Zh. fiz. Khim. URSS 1953, 27, 450

(80) LEFORT, COTTIN, J. Chim. Phys. 1955, 52, 560

On peut par exemple envisager des transferts d'énergie d'excitation entre les différents constituants qui conduirait à la rupture préférentielle de l'un d'entre eux ; ou bien songer à une formation préférentielle d'ions négatifs à partir d'un des composants. Ces ions négatifs donneraient ensuite des radicaux libres soit par dissociation directe, soit après neutralisation.

Pour pouvoir progresser dans l'interprétation des résultats trouvés, il sera souhaitable de :

- expérimenter dans un domaine plus vaste de concentrations; dans le cas de l'acrylonitrile, en étendant le domaine de solubilité de l'eau par une augmentation de la température.
- avoir recours à un autre monomère. En changeant ainsi la nature de l'intercepteur, il sera peu probable que la grandeur de l'effet (b) se conserve. Par contre, on peut penser que l'effet (a) sera du même ordre si l'efficacité d'amorçage est peu modifiée.

CONCLUSION

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'appliquer la polymérisation de l'acrylonitrile, pur ou en solution, à quelques problèmes posés par la chimie des radiations.

- 1.- Nous avons cherché à mettre à profit la sensibilité des réactions de polymérisation pour le dosage des rayonnements X et γ .

L'expérience montre que si le dosimètre est constitué par de l'acrylonitrile pur, on peut évaluer une dose de quelques dizaines de roentgens.

La méthode est donc l'une des plus sensibles qui aient été suggérées. Cependant, le fait que la réaction soit affectée par des traces d'impuretés et que sa vitesse soit en $I^{0,8}$ (I : intensité du rayonnement) complique son utilisation pratique en dosimétrie.

- 2.- Les deux autres applications auxquelles nous nous sommes intéressée (paragraphes 3 et 4) ont nécessité une étude cinétique préalable.

Nous avons ainsi été amené à analyser les perturbations apportées à la réaction par la précipitation du polyacrylonitrile. Par opposition aux polymérisations qui se déroulent en phase homogène, on observe en particulier des post-effets très notables et une loi $V_G = KI^{0,8}$ au lieu de la loi classique : $V_G = KI^{0,5}$.

L'exposant 0,8 est bien lié à la précipitation du polymère puisqu'on trouve une relation $V_G = KI^{0,55}$ si la réaction est conduite en milieu homogène (AN + DMF).

Quantitativement, l'ensemble des résultats ne semble pas pouvoir se traduire par l'un quelconque des schémas préconisés mais nous montrons qu'on peut écrire globalement :

$$V_G = K \left(\varphi_M I \right)^{0,8} [M]^{1,8}$$

- 3.- En solution aqueuse diluée, l'exposant qui affecte l'intensité devient égal à 0,85 pour de faibles vitesses d'amorçage. Mais l'écart 0,85 - 0,8 est du même ordre que l'incertitude dans les déterminations.

De même que pour la polymérisation en masse de l'acrylonitrile, la valeur élevée de l'exposant observée en solution aqueuse apparaît donc comme une conséquence de la précipitation et non comme une particularité due à l'amorçage radiochimique. On en conclue que, pour la cinétique des polymérisations amorcées par rayons γ , la distribution des centres primaires initiateurs est équivalente à une distribution uniforme.

Il serait souhaitable de poursuivre une étude analogue en amorçant la polymérisation par des rayons α pour lesquels la densité des ions, donc des radicaux libres qui en dérivent, est très hétérogène.

- 4.- La connaissance simultanée de la masse moléculaire du polymère formé et de la vitesse globale permet, à un facteur 2 près, l'évaluation du nombre de radicaux produits pour 100 eV d'énergie absorbée. On trouve ainsi pour l'acrylonitrile $3 < G_R^{AN} < 6$.

Si la polymérisation est conduite en présence d'eau, et si on suppose une formation indépendante des centres initiateurs à partir des molécules de monomère et de diluant, on peut également déterminer G_R^{eau} .

A partir de solutions aqueuses diluées, nous retrouvons la valeur généralement adoptée pour G_R^{eau} .

Pour des solutions très concentrées en monomère, la valeur obtenue est beaucoup plus élevée.

Cette divergence peut impliquer que de fortes concentrations en intercepteur captent une plus forte proportion des radicaux primaires formés ou (et) que les dissipations d'énergie dans le monomère et le solvant sont loin d'être additives.

Ces recherches ont été poursuivies au Laboratoire de Chimie Physique grâce à une bourse du Centre National de la Recherche Scientifique.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mademoiselle Y. CAUCHOIS Professeur à la Sorbonne, qui m'a accueillie dans son laboratoire et n'a jamais cessé de m'apporter son soutien tant sur le plan scientifique sur le plan humain.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur le Professeur E. BAUER dont les cours ont contribué à m'attacher au domaine de la Chimie Physique.

A Monsieur MAGAT, qui m'a permis de partager les moyens de travail offerts à son équipe de chercheurs, j'exprime mes très vifs remerciements pour l'intérêt et la bienveillance avec laquelle il a constamment suivi mon travail.

Je sais gré à Monsieur HAISSINSKY des conseils et des entretiens qu'il m'a obligeamment accordés.

Je remercie Madame J. SEBBAN-DANON qui a effectué certaines des expériences à forte intensité et Monsieur BENSASSON qui, pendant sa première année de stage au Laboratoire, a bien voulu compléter certaines manipulations et qui m'a permis de faire état de résultats non publiés sur la post-polymérisation de l'acrylonitrile.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes camarades de laboratoire pour les nombreuses discussions auxquelles ils se sont prêtés : Madame FAYARD, Messieurs BOUBY, CHAPIRO, DURUP et LEFORT.

Je voudrais enfin évoquer le souvenir de Monsieur GODET qui m'avait apporté une aide technique précieuse pour certaines irradiations aux rayons X.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"Recherches récentes sur l'effet auger".

Vu et approuvé :

Paris, le 24 Juin 1956

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean SARRAILH

Dans notre cas au contraire, la teneur en monomère atteint 15 M. Il est donc possible que, dans nos conditions expérimentales, le monomère interfère avec la recombinaison $R' + R'$ et soit capable de fixer des radicaux qui, sinon, auraient donné lieu à :



c'est à dire qui auraient échappé au comptage dans le bilan global :

$$G_R^{eau} + G_{H_2}^{eau} + G_{H_2O_2}$$

(les rendements $G_{H_2}^{eau}$, $G_{H_2O_2}^{eau}$ sont relatifs aux réactions de combinaison (6) et (7)).

Cette capture plus complète, (sinon totale), peut être réalisée soit dans des régions de forte densité ionique et radicalaire, soit au sein de la "cage" de molécules qui entourent une molécule excitée particulière. Quand les fragments radicalaires issus d'une molécule excitée sont séparés par une distance qui n'excède pas un diamètre moléculaire, ils sont incapables de diffuser à travers les "barreaux" de la cage et leur recombinaison intervient en un temps qui peut être de l'ordre d'une vibration moléculaire (64) si la cage est chimiquement "inerte" vis à vis des radicaux. Si au contraire, les parois de la cage sont presque entièrement constituées par des molécules d'intercepteur monomère, celui-ci peut entrer en compétition avec la recombinaison primaire que nous venons de décrire.

Il n'est donc pas exclu, que dans nos conditions expérimentales, il nous soit possible de compter la contribution apportée par les molécules excitées à la production totale des radicaux libres, et non pas seulement la contribution d'origine ionique.

b) On peut également penser et certaines expériences l'ont effectivement mis en évidence (81) (62) (82) que la formation de radicaux libres à partir d'un composant d'un mélange n'est pas indépendante de la présence d'autres composés.

-
- (81) a MANION, BURTON, J. Phys.: Chem. 1952, 56, 560
 b GORDON, BURTON, Disc. Far. Soc. 1952, 12, 88
 c BURTON, PATRICK, J. Phys. Chem. 1954, 58, 421
 d PATRICK, BURTON, J. Phys. Chem. 1954, 58, 424
 (82) BOUBY, CHAPIRO, J. Chim. Phys. 1955, 52, 645

